

M Horbatsch.

Frankfurt a.M. 1981.

DIE BESCHREIBUNG ATOMARER STÖßPROZESSE
IM ZEITABHÄNGIGEN THOMAS-FERMI-MODELL

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften

vorgelegt
beim Fachbereich Physik
der Johann Wolfgang Goethe-Universität
zu Frankfurt am Main

von

Marko Horbatsch
aus Göttingen

Frankfurt am Main

1981



Gedruckt mit Genehmigung des Fachbereichs Physik
der Johann Wolfgang Goethe-Universität
zu Frankfurt am Main

Dekan:	Prof. Dr. R. Bass
Leiter der Arbeit:	Prof. Dr. R. Dreizler
Erstgutachter:	Prof. Dr. R. Dreizler
Zweitgutachter:	Prof. Dr. B. Müller

Tag der mündlichen Prüfung: 27.5.1991

Inhaltsverzeichnis

	Seite
I. Einleitung und Überblick	1
II. Die Zeitabhängige Thomas-Fermi-Theorie	8
II.1 Die TDTF-Gleichungen von F. Bloch	8
II.2 Herleitung der TDTF-Gleichungen aus dem TDHF-Variationsprinzip	11
II.3 Herleitung einer TDTF-Theorie aus den TDHF-Gleichungen	23
II.4 Erweiterung der TDTF-Theorie für atomare Streuprozesse	30
III. Anwendung der TDTF-Theorie auf atomare Streuprozesse	39
III.1 Die numerische Behandlung der TDTF- Gleichungen	39
III.2 Test der TDTF-Lösungsprogramme	52
IV. Numerische Lösungen der TDTF-Gleichungen für atomare Stöße	65
IV.1 Zentrale Proton-Atom-Stöße	65
IV.2 Dezentrale Proton-Atom-Stöße	71
IV.3 Numerische Ergebnisse für Proton- Atom-Stöße	78
V. Zusammenfassung und Ausblick	102
VI. Literaturverzeichnis	105

I. Einleitung und Überblick

Die quantenmechanische Beschreibung atomarer Streuprozesse stellt ein Teilgebiet der theoretischen Physik dar, an dem auch in jüngster Zeit reges Interesse besteht, obwohl seine Anfänge bis in die Gründungsjahre der Quantenmechanik zurückreichen.

Die Gründe für dieses verstärkte Interesse haben zunächst einige praktische Aspekte:

beim Stoß schwerer Atome entstehen für kurze Zeit extrem starke Coulomb-Felder. Zahlreiche Phänomene der Quantenelektrodynamik und Quantenfeldtheorie können daher an Schwerionenbeschleunigern überprüft werden.

beim Aufheizen von Wasserstoffplasmen in Fusionsreaktoren stellen atomare Kollisionen aufgrund ihrer hohen Wirkungsquerschnitte eine unerwünschte Energieverlustquelle dar. Das Verständnis dieser Streuprozesse ist für die technische Realisierung des Fusionsproblems somit wesentlich.

Auch von theoretischer Seite sind bis heute einige Fragen offengeblieben. Eine konsistente stationäre oder zeitabhängige Beschreibung des Vielteilchen-Streuproblems steht bislang aus. Auf diesem Gebiet sind in den letzten Jahren in der theoretischen Kernphysik erhebliche Fortschritte erzielt worden. Während für die stationäre Behandlung der Streuung von Vielteilchen (Fermionen)-Systemen nur Ansätze zu finden sind¹ konnten im Rahmen einer zeitabhängigen Theorie bereits zahlreiche Ergebnisse vorgelegt werden². Es erhebt sich also die Frage, ob diese Methoden nicht auch in der Atomphysik Anwendung finden sollten.

Für ein solches Vorgehen spricht eine Reihe von Gründen. Sämtliche Methoden der stationären oder zeitabhängigen Streutheorie, die in der Atomphysik bei der Beschreibung von Stößen mit Vielelektronen-Atomen Verwendung finden, besitzen einen stark eingegrenzten Gültigkeitsbereich. Dies bedeutet, daß diese Methoden zum einen nur in bestimmten Projektilgeschwindigkeitsbereichen anwendbar sind und zum anderen

lediglich in der Lage sind, Teilaspekte des Problems, wie z.B. Ionisation aus bestimmten Schalen, Anregungen, Transfer, etc. zu beschreiben. Es sind auch Fälle bekannt, die durch die üblichen Methoden völlig unbefriedigend gelöst werden.^{3,7-9}

Für die Untersuchung des Näherungscharakters der Vielteilchenmethoden bietet die Atomphysik zudem ein wesentlich vorteilhafteres Anwendungsgebiet als die Kernphysik. Die Teilchen-Teilchen-Wechselwirkung ist hier exakt bekannt. Ferner sind durch die vorbestimmte Struktur der Kernbewegung die möglichen Streukanäle besser definiert als im kernphysikalischen Problem. Der in dieser Arbeit dargestellte Versuch das Vielelektronen-Streuproblem anzugehen, sollte daher auch von allgemeinem theoretischen Interesse sein.

Ausgangspunkt des nichtrelativistischen Problems ist die zeitabhängige Vielteilchen-Schrödingergleichung (SGL)

$$i \frac{\partial}{\partial t} \Psi(r_1, \dots, r_A, R, t) = \hat{H} \Psi(r_1, \dots, r_A, R, t) , \quad (1.1)$$

wobei der Hamilton-Operator nicht nur die kinetische und potentielle Energie der A Elektronen, sondern auch die der relativen Kernbewegung enthält. An dieser Stelle ist ein Übergang zur stationären Streutheorie möglich - doch erweist sich selbst die Behandlung des Einelektronenproblems auf diese quantenmechanisch exakte Weise als äußerst schwierig, sodaß ein entsprechender Zugang zum Vielelektronenproblem zunächst scheitert.

Die Standardmethode zur Bewältigung dieser Schwierigkeit beruht auf einer klassischen Berücksichtigung der Kernbewegung. Eine solche semiklassische Betrachtungsweise ist konsistent möglich und wurde in Arbeiten von Delos⁴ und Briggs⁵ ausführlich diskutiert. In dieser Impaktparameter-Näherung erhält man anstelle von (1.1) eine Newton'sche Gleichung für die Kernbewegung

$$\mu \ddot{R}(t) = - \nabla U(R(t)) , \quad (1.2)$$

sowie die damit verkoppelte Vielelektronen-SGL

$$i \frac{\partial}{\partial t} \Psi'(r_1, \dots, r_A, R(t), t) = \hat{H}' \Psi'(r_1, \dots, r_A, R(t), t) , \quad (1.3)$$

wobei der Hamiltonoperator H' und somit die Wellenfunktion Ψ' nur noch parametrisch von der Koordinate $R(t)$ abhängen. Unter Verwendung der Annahme, daß bei Stoßenergien im keV - MeV - Bereich die Rückwirkung der Dynamik der Elektronen auf die Kernbewegung vernachlässigbar ist, entkoppeln beide Gleichungen. Es genügt somit, eine klassische Trajektorie $R(t)$ für die Lösung der elektronischen SGL (1.3) vorzugeben. Aufgrund der expliziten Zeitabhängigkeit von H' läßt (1.3) sich nicht mehr in eine stationäre SGL umschreiben.

Für die Behandlung der zeitabhängigen SGL (1.3) ist der Übergang in ein Einteilchenbild notwendig. Im Rahmen der Zeitabhängigen Hartree-Fock Methode (TDHF)⁶ ist es möglich, das A-Teilchenproblem auf A Einteilchenprobleme zu reduzieren. Bevor wir zu dieser Näherungsmethode übergehen, wollen wir aber zunächst andeuten, wie in den in der Atomphysik üblichen Methoden von Gl. (1.3) ins Einteilchenbild übergegangen wird⁷⁻⁹, um die Problematik dieser Zugänge aufzuzeigen.

In den meisten Fällen interessiert man sich für einen speziellen Übergang eines Elektrons aus seinem gebundenen atomaren Anfangszustand $|i\rangle$ in einen gebundenen oder freien Endzustand $|f\rangle$, während man der Bewegung der übrigen Elektronen wenig Bedeutung beimißt. Es liegt daher nahe, eine Basis zu konstruieren, um eine zeitabhängige effektive SGL für das "aktive" Elektron zu lösen und die übrigen Elektronen durch ein mittleres Potential bzw. eine Abschirmfunktion zu beschreiben. Diese Vorstellung wird von der These gestützt, daß gleichzeitige Anregungen mehrerer Elektronen in einem Stoß unwahrscheinlich sind, da die Wahrscheinlichkeit dafür dem Produkt i.a. kleiner Wahrscheinlichkeiten entspricht.

Für die Konstruktion solcher effektiver Einteilchen-Basisfunktionen und Potentiale wird in der Literatur auf zwei grundsätzlich verschiedene Ansätze zurückgegriffen.

Bei sehr schnellen Kollisionen wird die Anschauung zugrundegelegt, daß die Orbitale der ungestörten Atome (also auch das Gesamtpotential) im wesentlichen erhalten bleiben. Basis und Streupotentiale folgen damit aus der Minimierung

der elektronischen Gesamtenergie der einzelnen Atome. Dazu eignen sich insbesondere Verfahren, die auch die Berechnung angeregter Zustände gestatten, z.B. selfconsistent field - Methoden¹⁰ oder Hartree-Fock-Verfahren¹¹.

Bei langsamen Stößen wird davon ausgegangen, daß die Elektronen sich zu jedem Zeitpunkt, also bei jeder Kernabstandsänderung, vollständig der Zweizentrensituation anpassen. Die Grundlage für die Berechnung der Basisfunktionen stellt hier die Minimierung der elektronischen Grundzustandsenergie des Zweizentrensystems bei jedem Kernabstand R dar. Die elektronischen Eigenenergien, die man bei der Lösung der stationären Zweizentren-SGL für jedes R erhält, werden dann zu einem Korrelationsdiagramm zusammengefaßt.

Es gibt in der Literatur auch Versuche, zwischen den beiden extremen Vorstellungen zu vermitteln, insbesondere die erfolgreichere quasimolekulare Methode zu diabatilisieren^{12,13}. Dies deutet bereits darauf hin, daß die beiden Modelle oft zu einfach sind, um die physikalische Realität zu beschreiben und zum Teil erhebliche Diskrepanzen zwischen experimentellen und berechneten Wirkungsquerschnitten bestehen⁷.

Von experimenteller Seite wurden gerade in jüngster Zeit Situationen untersucht, die die Schwächen des quasiautomaren und des quasimolekularen Zugangs besonders verdeutlichen, nämlich die Streuung von hochionisierten mit neutralen Atomen (z.B. $\text{Cl}^{12+} - \text{Ne}$)¹⁴. Polarisation und Ladungsausgleich stellen einen zeitabhängigen kollektiven Effekt dar, der im üblichen Einteilchenbild überhaupt nicht oder aber fragwürdig wiedergegeben wird: im quasiautomaren Bild findet überhaupt kein Ladungsausgleich statt, während das Vielelektronensystem im quasimolekularen Zugang bei jedem Kernabstand völlig äquilibriert ist.

Dieses Problem verdeutlicht die Fehler, mit denen das in der Atomphysik übliche Einteilchenbild behaftet ist. Für das Vielelektronenproblem wird nicht die zeitabhängige SGL (1.3) zugrundegelegt, sondern die stationäre Einzentren- bzw. Zweizentren-SGL. Um eine sinnvolle Beschreibung der zeitabhängigen Vielteilcheneffekte in atomaren Stößen zu erlangen, werden wir in der vorliegenden Arbeit eine Methode vorstellen, die es gestattet Gl. (1.3) näherungsweise zu lösen.

In der 1930 von Dirac⁶ vorgeschlagenen TDHF-Theorie erfolgt der Übergang in das Einteilchenbild lediglich durch die Annahme, daß die Vielteilchen-Wellenfunktion Ψ' in (1.3) auf eine Slater-Determinante von zeitabhängigen Einteilchen-Orbitalen beschränkt wird. Erst in den letzten Jahren ist die numerische Anwendung dieser Methode für kernphysikalische Streuprobleme auf schnellen Großrechenanlagen möglich geworden^{15,16}. In diesem Zusammenhang wurden auch grundsätzliche Schwierigkeiten, mit denen diese Theorie behaftet ist, diskutiert¹⁷. Ein wesentlicher Nachteil der TDHF-Methode liegt darin, daß der erhebliche numerische Aufwand überproportional mit der Teilchenzahl wächst. Für das atomphysikalische Problem ergibt sich eine Reihe weiterer Schwierigkeiten:

atomphysikalische Wellenfunktionen sind im Ortsraum nicht so gut lokalisierbar wie Nukleonen-Wellenfunktionen, was Schwierigkeiten mit der Wahl eines räumlichen Gitters verursacht

die Behandlung der reinen Coulomb-Wechselwirkung ist schwieriger als die einer gemischten Kern-/Coulomb-Wechselwirkung

Elektronen lassen sich nicht wie Nukleonen zu Verbänden (cluster) von mehreren Teilchen zusammenfassen.

Diese technischen Schwierigkeiten lassen den Schluß zu, daß die Behandlung atomarer Stöße - abgesehen von einfachen Systemen wie H^+-He - mit der TDHF-Methode beim heutigen Stand der numerischen Mathematik und der Computer-Technologie unmöglich ist. Da wir aber primär an echten Vielelektronen-Situationen interessiert sind, sind wir auf eine weitere Näherung angewiesen.

Dazu bietet sich ein Ausweg an, der von der Behandlung stationärer Hartree-Fock-Probleme bekannt ist. In sehr guter Näherung läßt sich das HF-Slater-Problem durch ein effektives Einteilchenproblem ersetzen, das aus zwei Schritten besteht:

Im ersten Schritt wird das Vielteilchenproblem mit einer quantenstatistischen Methode behandelt, deren Aufwand

von der Teilchenzahl unabhängig ist. Aus einer solchen Theorie, z.B. der (erweiterten) Thomas-Fermi-Theorie, erhält man die Teilchendichte.

Im zweiten Schritt konstruiert man aus der im ersten Schritt gewonnenen Dichte ein effektives Einteilchenpotential und löst damit die Einteilchen-SGL.

Mit dieser nicht selbstkonsistenten Methode lassen sich HF-Einteilchenenergien selbst in Zweizentrensituationen bis auf wenige Prozent reproduzieren¹⁸⁻²⁰.

Die Näherung, mit der wir die Vielelektronen-SGL (1.3) angehen, beruht auf der Annahme, daß eine analoge Methode auch im zeitabhängigen Fall angewendet werden kann. Dieses Schema lautet dann:

- (i) Lösung der Zeitabhängigen Thomas-Fermi-Gleichungen (TDTF).
- (ii) Konstruktion eines effektiven Einteilchenpotentials aus der in (i) berechneten TDTF-Dichte und Lösung der zeitabhängigen Einteilchen-SGL.

Ob dieses Schema ähnliche Erfolge erzielen wird, wie im stationären Problem, wird erst der Vergleich mit dem Experiment zeigen.

Die vorliegende Arbeit befaßt sich ausschließlich mit dem Punkt (i) der vorgestellten Näherungsmethode. Im Kapitel II diskutieren wir den Zusammenhang zwischen der TDTF- und TDHF-Theorie. Es wird zum einen gezeigt, unter Verwendung welcher Annahmen die TDTF-Gleichungen von Bloch²² aus dem TDHF-Variationsprinzip gewonnen werden können. Zum anderen zeigen wir, zu welchem Ergebnis ähnliche Überlegungen in den TDHF-Gleichungen selbst führen. Weiterhin stellen wir in diesem Kapitel eine Erweiterung der TDTF-Gleichungen für den Fall von Atom (Ion)-Atom-Stößen vor.

Im Kapitel III werden einige Verfahren besprochen, die zur Lösung der TDTF-Gleichungen entwickelt wurden. Als Testsituation wurde die dynamische Behandlung des Stark-Effektes an Thomas-Fermi-Atomen gewählt. Aus den Ergebnissen der vor-

gestellten Rechnungen lassen sich bereits interessante Schlüsse über die Relaxationszeiten in Vielelektronensystemen ziehen.

In Kapitel IV beschäftigen wir uns schließlich mit der Anwendung der TDTF-Gleichungen auf zentrale und dezentrale Proton-Atom-Stöße im Stoßenergiebereich 50 keV-2.5 MeV. Die in Form von Dichtekonturen dargestellten Ergebnisse zeigen eine starke Abhängigkeit von der Stoßenergie und auch vom Streuparameter und weichen damit erheblich von den Vorstellungen des atomaren und des quasimolekularen Bildes ab, in denen die Vielelektronendichten nur vom Kernabstand abhängen.

Im Teil V Zusammenfassung und Ausblick werden weitere mögliche Anwendungen der TDTF-Lösungen diskutiert. Insbesondere wird eine Möglichkeit angegeben, im Rahmen der zeitabhängigen Vielteilchentheorie diabatische Korrelationsdiagramme zu berechnen.

In der gesamten Arbeit verwenden wir das atomare Einheitensystem²¹. In diesem System gilt $\hbar = m_e = e = 1$.

II. Die Zeitabhängige Thomas-Fermi-Theorie

II.1 Die TDTF-Gleichungen von F.Bloch

Die zeitabhängigen Thomas-Fermi (TDTF)-Gleichungen wurden zum ersten Mal 1933 von F.Bloch formuliert^{22,23}; sie werden bei ihm aus einer Lagrangedichte abgeleitet, welche aber ohne weitere Begründung angegeben wird. Die Gleichungen bei Bloch lauten:

$$\begin{aligned}\dot{\rho}(\underline{r}, t) &= -\nabla(\rho(\underline{r}, t)\nabla S(\underline{r}, t)) \\ \dot{S}(\underline{r}, t) &= -\frac{1}{2}(\nabla S(\underline{r}, t))^2 - \left(\frac{\delta E}{\delta \rho}\right)_{\text{stat.}} \\ \left(\frac{\delta E}{\delta \rho}\right)_{\text{stat.}} &= c \rho(\underline{r}, t)^{2/3} - V(\underline{r}, t).\end{aligned}\tag{2.1}$$

Sie bestehen aus einer Kontinuitätsgleichung sowie einer Euler'schen Bewegungsgleichung für rotationsfreien Fluß, in der der hydrostatische Druck vom stationären Thomas-Fermi-Energiefunktional bestimmt wird. In diesem Funktional werden die ursprünglich stationären Werte der Dichte $\rho(\underline{r})$ bzw. des Potentials $V(\underline{r})$ durch die entsprechenden zeitabhängigen Größen ersetzt. Der stationäre Grenzfall ist in diesen Gleichungen mit der Wahl $S(\underline{r}, t) = \text{const.}$ enthalten.

Um zu verstehen, auf welcher Grundlage Bloch diese Gleichungen formulieren konnte, betrachten wir die hydrodynamische Formulierung der Einteilchen-Quantenmechanik²⁴.

Ausgehend von der zeitabhängigen Einteilchen-SGL

$$i\frac{\partial}{\partial t}\psi(\underline{r}, t) = \hat{H}\psi(\underline{r}, t), \quad \hat{H} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V(\underline{r}, t), \tag{2.2}$$

bzw. von dem entsprechenden Variationsprinzip

$$\delta_{\psi^*} \int_{t_1}^{t_2} dt \langle \psi | i\frac{\partial}{\partial t} - \hat{H} | \psi \rangle = 0 \tag{2.3}$$

gelangt man zur hydrodynamischen Formulierung durch Zerle-

gung der komplexen Wellenfunktion $\psi(\underline{r}, t)$ in Betrag und Phase

$$\psi(\underline{r}, t) = A(\underline{r}, t) \cdot e^{iS(\underline{r}, t)} \quad (2.4)$$

Einsetzen von (2.4) in die SGL (2.2) liefert nach einigen Umformungen ($\rho(\underline{r}, t) = \psi^*(\underline{r}, t)\psi(\underline{r}, t) = A^2(\underline{r}, t)$):

$$\dot{\rho}(\underline{r}, t) = -\nabla(\rho(\underline{r}, t) \nabla S(\underline{r}, t))$$

$$\dot{S}(\underline{r}, t) = -\frac{1}{2}(\nabla S(\underline{r}, t))^2 - \rho^{-1}(\underline{r}, t) (A \cdot \hat{H} A) \quad (2.5)$$

In der Euler-Gleichung läßt sich die reelle Wellenfunktion $A(\underline{r}, t)$ ebenfalls eliminieren:

$$\dot{S}(\underline{r}, t) = -\frac{1}{2}(\nabla S(\underline{r}, t))^2 - \frac{1}{8} \left(\frac{\nabla \rho}{\rho} \right)^2 + \frac{1}{4} \frac{\Delta \rho}{\rho} - V(\underline{r}, t) \quad (2.6)$$

Einsetzen von (2.4) ins Variationsprinzip (2.3) und Variation nach $\rho(\underline{r}, t) = A^2(\underline{r}, t)$ sowie $S(\underline{r}, t)$ ergibt Gleichungen, die sich zunächst von (2.5) unterscheiden:

$$\dot{\rho}(\underline{r}, t) = -\nabla(\rho(\underline{r}, t) \nabla S(\underline{r}, t))$$

$$\dot{S}(\underline{r}, t) = -\frac{1}{2}(\nabla S(\underline{r}, t))^2 - \frac{\delta}{\delta \rho} \int d^3r (A \cdot \hat{H} A) \quad (2.7)$$

Erst nach vollständiger Elimination erhalten wir für die Euler-Gleichung das obige Resultat (2.6).

Da die Gleichungen (2.5) - (2.7) exakt mit (2.2) bzw. (2.3) übereinstimmen, sehen wir, daß in der Quantenmechanik im Gegensatz zur klassischen Mechanik, wo Annahmen über Mindest-Teilchenzahlen pro Volumenelement gemacht werden müssen, bereits im Einteilchenproblem eine exakte flüssigkeitsdynamische Formulierung möglich ist.

Der Übergang von (2.7) zum Vielteilchenfall (2.1) scheint offensichtlich zu sein: der Erwartungswert des Hamilton-Operators, der im Einteilchenfall exakt berechenbar ist, wurde durch das bekannte Thomas-Fermi-Energiefunktional ersetzt. An einen solchen Analogieschluß zwischen Einteilchen- und Vielteilchen-Quantenmechanik knüpft sich allerdings eine Reihe von Fragen:

- (i) weshalb wird im Vielteilchen-Fall auch ein stationäres Energiefunktional verwendet und nicht z.B. ein Funktional, das auch vom Geschwindigkeitsfeld abhängt $E(\rho, S)$?
- (ii) warum soll auch im Vielteilchenfall der Fluß wirbelfrei sein ?
- (iii) wie sehen im dynamischen Fall die Gradientenkorrekturen in $E(\rho)$ aus ?

Um diese Fragen zu beantworten, ist es notwendig, die TDTF-Gleichungen unter Anwendung verschiedener Näherungen aus der TDHF-Theorie abzuleiten. Dabei wird die hydrodynamische Formulierung der TDHF-Theorie im Vordergrund stehen. Wie im soeben diskutierten Einteilchen-Fall, sind hier zwei Zugänge möglich. Man geht entweder vom Variationsprinzip aus, das zu den TDHF-Gleichungen führt, oder aber man beginnt mit den TDHF-Gleichungen selbst.

Da, wie wir sehen werden, die hydrodynamische Formulierung im Vielteilchen-Fall eine Näherung beinhaltet und zusätzlich die Thomas-Fermi-Näherung eingeführt wird, liefern die beiden Zugänge unterschiedliche Resultate. Dies liegt daran, daß im einen Fall Näherungen vor der Variation, im anderen nach der Variation vorgenommen werden. Beide Möglichkeiten werden in den folgenden Abschnitten II.2 und II.3 vorgestellt.

II.2 Herleitung der TDHF-Gleichungen aus dem TDHF-Variationsprinzip

Ausgangspunkt ist die zeitabhängige Vielteilchen-SGL

$$i \frac{\partial}{\partial t} \Psi(r_1, \dots, r_A, t) = \hat{H} \Psi(r_1, \dots, r_A, t) \quad , \quad (2.8)$$

vgl. (1.3), bzw. das dazugehörige Variationsprinzip

$$\delta_{\Psi^*} \int_{t_1}^{t_2} dt \langle \Psi | i \frac{\partial}{\partial t} - \hat{H} | \Psi \rangle = 0 \quad . \quad (2.9)$$

Die einfachste Wahl einer antisymmetrischen Vielteilchen-Wellenfunktion ist eine Slater-Determinante von Einteilchen-Orbitalen:

$$\Psi(r_1, \dots, r_A, t) = \det \| \psi_i(r_j, t) \| \quad . \quad (2.10)$$

Schränkt man die Variation in (2.9) auf Wellenfunktionen dieses einfachen Typs ein, so folgen die zeitabhängigen Hartree-Fock-Gleichungen für die Orbitale:

$$i \dot{\psi}_j(r, t) = \hat{h}_{HF} \psi_j(r, t) \quad j=1, \dots, A \quad , \quad (2.11)$$

wobei $\hat{h}_{HF}$ für den (nicht-lokalen) Hartree-Fock Hamiltonoperator steht. Führt man jetzt die Einteilchen-Dichtematrix ein, die im HF-Fall die einfache Form annimmt

$$\rho(r, r', t) = \sum_{i=1}^A \psi_i^*(r', t) \psi_i(r, t) \quad , \quad (2.12)$$

so lassen sich die TDHF-Gleichungen in kompakter Weise schreiben als:

$$i \dot{\hat{\rho}} = [\hat{h}_{HF}, \hat{\rho}] \quad . \quad (2.13)$$

Eine hydrodynamische Formulierung von TDHF würde man in Analogie zur Einteilchen-Quantenmechanik anstreben mit Hilfe der Zerlegung der Orbitale in Betrag und Phase:

$$\psi_j(\underline{r}, t) = e^{i\chi_j(\underline{r}, t)} \varphi_j(\underline{r}, t). \quad (2.14)$$

(Es ist auch möglich, die Vielteilchen-Wellenfunktion $\Psi(\underline{r}_1, \dots, \underline{r}_A, t)$ direkt in Betrag und Phase zu zerlegen^{2,17}).

Mit

$$\Phi(\underline{r}_1, \dots, \underline{r}_A, t) = \det \parallel \psi_i(\underline{r}_j, t) \parallel \quad (2.15)$$

führen wir die Slater-Determinante der reellen Orbitale $\varphi_j(\underline{r}, t)$ ein. Die Lagrangedichte läßt sich dann für den Fall, daß der Hamiltonoperator nur direkte Potentialterme, also keinen Austauschterm enthält (s. (2.31)), schreiben als:

$$\langle \Psi | i\frac{\partial}{\partial t} - \hat{H} | \Psi \rangle = \sum_{j=1}^A \left(-\dot{\chi}_j \varphi_j^2 - \frac{1}{2} (\nabla \chi_j)^2 \varphi_j^2 \right) - \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle. \quad (2.16)$$

Die Variation des Wirkungsintegrals bezüglich der Phasen $\chi_j(\underline{r}, t)$ ergibt einen Satz von Kontinuitätsgleichungen für die Größen $\rho_j = \varphi_j^2 = \psi_j^* \psi_j$:

$$\dot{\rho}_j(\underline{r}, t) = -\nabla(\rho_j(\underline{r}, t) \nabla \chi_j(\underline{r}, t)) \quad j=1, \dots, A, \quad (2.17)$$

während die Variation bezüglich der Beträge φ_j zu einer entsprechenden Anzahl verkoppelter quasistationärer SGLn führt:

$$(\hat{t} + \hat{v} + \hat{f}_j) \varphi_j = \varepsilon_j \varphi_j \quad j=1, \dots, A$$

$$f_j(\underline{r}, t) = \dot{\chi}_j(\underline{r}, t) + \frac{1}{2} (\nabla \chi_j(\underline{r}, t))^2. \quad (2.18)$$

Für den Fall von wechselwirkenden Fermionen kann der Austauschterm nicht vernachlässigt werden, sodaß die einfache Form der Lagrangedichte (2.16) exakterweise nicht verwendet werden kann. Eine Möglichkeit, auch in diesem Fall zu einer ähnlichen Form zu gelangen, besteht in der Annahme, daß die Phasen der verschiedenen Orbitale sich nicht voneinander unterscheiden; dabei kommt es, wie später gezeigt wird, nur auf den sich räumlich ändernden Teil der Phasen

an. Anstelle der verschiedenen Phasen $\chi_j(\underline{r}, t)$ führen wir eine universelle Größe $\chi(\underline{r}, t)$ ein. Die Interpretation von $\chi(\underline{r}, t)$ als kollektives quantenmechanisches Geschwindigkeitspotential liegt damit bereits auf der Hand. Verifiziert wird dies durch Nachrechnen der kinetischen Energie- und Stromdichte:

$$\tau(\underline{r}) = \sum_{i=1}^A |\nabla \psi_i|^2 = \sum_{i=1}^A |\nabla \psi_i|^2 + \frac{1}{2} \rho(\underline{r}, t) (\nabla \chi(\underline{r}, t))^2, \quad (2.19)$$

bzw.:

$$\underline{j}(\underline{r}) = \sum_{i=1}^A (\psi_i^* \nabla \psi_i - \psi_i \nabla \psi_i^*) = \rho(\underline{r}, t) \nabla \chi(\underline{r}, t). \quad (2.20)$$

Da die Orbitale ψ_i reell sind, sind sie invariant bezüglich der Zeitumkehr (der Spin-Freiheitsgrad wird in unseren Betrachtungen vernachlässigt). Deshalb wird der Übergang von der Darstellung bezüglich der Slater-Determinanten Ψ zu der bezüglich der Φ auch als Übergang in eine zeitgerade (time-even) Darstellung bezeichnet²⁵. Formal erfolgt der Übergang durch eine Transformation vom Typ:

$$\hat{\rho}(t) = e^{i\hat{\chi}(t)} \hat{\rho}_0(t) e^{-i\hat{\chi}(t)}, \quad (2.21)$$

wobei $\hat{\rho}$ und $\hat{\rho}_0$ die Dichteoperatoren im Schrödinger- und im zeitgeraden Bild sind und der zeitgerade hermitesche Operator $\hat{\chi}$ die Transformation bewerkstelligt. Die Annahme der Lokalität von $\hat{\chi}$ schränkt die sehr allgemeine Klasse von Transformationen (2.21) stark ein und führt dann zu der von uns diskutierten Phasentransformation

$$\rho(\underline{r}, \underline{r}', t) = e^{i[\chi(\underline{r}, t) - \chi(\underline{r}', t)]} \rho_0(\underline{r}, \underline{r}', t). \quad (2.22)$$

Das Einsetzen dieser Transformation in die Lagrangedichte (2.9) ergibt das folgende Variationsprinzip:

$$\delta_{\Phi, \chi} \int_{t_1}^{t_2} dt \langle \Phi | -\dot{\chi} - \frac{1}{2} (\nabla \chi)^2 - \hat{H} | \Phi \rangle = 0. \quad (2.23)$$

Die Variation bezüglich des Geschwindigkeitspotentials $\chi(\underline{r}, t)$

und der Orbitale $\varphi_i(\underline{r}, t)$ liefert in Analogie zu (2.17) und (2.18) eine Kontinuitätsgleichung

$$\dot{\rho}(\underline{r}, t) = -\nabla(\rho(\underline{r}, t) \nabla \chi(\underline{r}, t)) , \quad (2.24)$$

sowie quasistationäre Hartree-Fock-Gleichungen

$$(\hat{h}_{\text{HF}} + \dot{\chi}(\underline{r}, t) + \frac{1}{2}(\nabla \chi(\underline{r}, t))^2) \varphi_i(\underline{r}, t) = \varepsilon_i(t) \varphi_i(\underline{r}, t), \quad (2.25)$$

die sich auch formal schreiben lassen als:

$$[\hat{h}_{\text{HF}} - \hat{F}, \hat{\rho}_0] = 0, \quad F(\underline{r}, t) = -\dot{\chi} - \frac{1}{2}(\nabla \chi)^2. \quad (2.26)$$

Diese Gleichungen werden als flüssigkeitsdynamische Formulierung der TDHF-Gleichungen bezeichnet²⁶. Sie weisen bezüglich der ursprünglichen TDHF-Gleichungen (2.13) eine nicht unbedeutende Näherung auf. Daß diese Näherung einen adiabatischen Charakter besitzt, sieht man daran, daß das ursprünglich voll zeitabhängige Problem zu quasistationären Gleichungen führt, sodaß den Orbitalen φ_i und somit auch den ψ_i zeitabhängige Orbitalenergien $\varepsilon_i(t)$ zugeordnet werden können. Welche Konsequenzen eine solche Näherung für den Atom-Atom-Stoß beinhaltet, wird am Ende dieses Abschnittes diskutiert.

Die Lösung der Gleichungen (2.24) und (2.25) scheint nicht einfacher als die der TDHF-Gleichungen selbst (2.11) zu sein. Die Kontinuitätsgleichung beschreibt nämlich nur die zeitliche Entwicklung des Diagonalteils der Dichtematrix $\rho_0(\underline{r}, \underline{r}, t)$. Aus diesem müßte man versuchen, in (2.25) bzw. (2.26) $F(\underline{r}, t)$ zu bestimmen, um dann das stationäre HF-Problem zu lösen. Dies müßte in jedem Zeitschritt erfolgen, da $\nabla \chi(\underline{r}, t)$ in (2.24) benötigt wird, sodaß der rechen-technische Aufwand sehr beträchtlich ist. Folglich sind wir hier auf eine weitere Näherung angewiesen.

Dazu kehren wir zum Wirkungsintegral (2.23) zurück. Der Term, der die weiteren Schwierigkeiten verursacht, ist offensichtlich der Erwartungswert des Hamilton-Operators, da er noch von den Orbitalen φ_i abhängt. Ziel der weiteren Überlegungen wird somit sein, diesen Term in Analogie zur

stationären Thomas-Fermi-Theorie über eine Gradientenentwicklungsmethode als Funktional der Dichte auszudrücken^{27,28}. Um zu sehen, inwieweit eine solche Analogie vorliegt, skizzieren wir zunächst die Gradientenentwicklungsmethode von Kirzhnits für das stationäre Problem.

Grundlage für die Gradientenentwicklung ist eine Darstellung des statistischen Dichteoperators. Im stationären Problem bietet sich die folgende Möglichkeit an: der Hamiltonoperator besitzt ein geordnetes Spektrum von Energieeigenwerten, die im Grundzustand bis zu einer Fermienergie ϵ_F besetzt werden

$$\epsilon_1 < \epsilon_2 < \dots < \epsilon_A < \epsilon_F \quad . \quad (2.27)$$

Der Dichteoperator läßt sich deshalb mit Hilfe der Stufenfunktion darstellen:

$$\begin{aligned} \rho(r, r') &= \sum_{i=1}^A \psi_i^*(r') \psi_i(r) = \sum_{i=1}^{\infty} n_i \langle r | i \rangle \langle i | r' \rangle ; n_i = \begin{cases} 0, & i > A \\ 1, & i \leq A \end{cases} \\ &= \sum_{i=1}^{\infty} \theta(\epsilon_F - \epsilon_i) \langle r | i \rangle \langle i | r' \rangle = \sum_{i=1}^{\infty} \theta(\epsilon_F - \hat{h}_{\text{eff}}) \langle r | i \rangle \langle i | r' \rangle \\ &= \langle r | \theta(\epsilon_F - \hat{h}_{\text{eff}}) | r' \rangle . \end{aligned} \quad (2.28)$$

Mit der Definition $\hat{E}_F := \epsilon_F - \hat{v}_{\text{eff}}$ erhalten wir schließlich

$$\hat{\rho} = \theta(\hat{E}_F - \hat{t}) = \theta(\hat{E}_F - \frac{\hat{p}^2}{2}) . \quad (2.29)$$

Gehen wir jetzt in die Ortsdarstellung, schieben ebene Wellen, d.h. Eigenzustände zu $\hat{t}$ ein und berechnen die Wirkung des Dichteoperators auf diese Zustände unter Zuhilfenahme einer Laplace-Transformation, so ergibt sich als Konsequenz der Nichtvertauschbarkeit von $\hat{E}_F$ und $\hat{t}$ die folgende Entwicklung²⁷:

$$\begin{aligned} \rho(r, r') &= \sum_{n=0}^{\infty} \int \frac{d^3 p}{(2\pi)^3} \theta^{(n)}(E_F(r) - \frac{p^2}{2}) \cdot F_n(\frac{p^2}{2}, E_F(r), \nabla E_F, \dots, \nabla^{(n)} E_F) \\ &\quad \cdot e^{i p \cdot (r - r')} , \end{aligned} \quad (2.30)$$

$$F_0 = 1 .$$

Der Erwartungswert des Hamiltonoperators hat für unser Problem die Form

$$\begin{aligned}
 \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle = & - \iint d^3r d^3r' \delta(\underline{r} - \underline{r}') \frac{1}{2} \nabla_{\underline{r}}^2 \rho_0(\underline{r}, \underline{r}', t) \\
 & + \int d^3r \rho_0(\underline{r}, t) U(\underline{r}, t) + \frac{1}{2} \iint d^3r d^3r' V(\underline{r}, \underline{r}', t) \rho_0(\underline{r}', t) \rho_0(\underline{r}, t) \\
 & - \frac{1}{2} \iint d^3r d^3r' \rho_0(\underline{r}, \underline{r}', t) V(\underline{r}, \underline{r}', t) \rho_0(\underline{r}', \underline{r}, t) .
 \end{aligned} \tag{2.31}$$

$U(\underline{r}, t)$ steht für die Kern-Elektron- und $V(\underline{r}, \underline{r}', t)$ für die Elektron-Elektron-Wechselwirkung, der letzte Term wird als Austausch-Wechselwirkung bezeichnet.

Beschränken wir uns in der Entwicklung (2.30) auf die nullte Ordnung

$$\rho_0(\underline{r}, \underline{r}') = \int \frac{d^3p}{(2\pi)^3} \theta(E_F(\underline{r}) - \frac{p^2}{2}) e^{i \underline{p} \cdot (\underline{r} - \underline{r}')} \tag{2.32}$$

und

$$\rho_0(\underline{r}) \equiv \rho_0(\underline{r}, \underline{r}) = \frac{1}{3\pi^2} p_F(\underline{r})^3 ; \quad E_F = \frac{p_F^2}{2} \tag{2.33}$$

und setzen dies in den Erwartungswert (2.31) ein, so läßt sich mit Hilfe von (2.33) die Fermi-Energie bzw. der Fermi-Impuls eliminieren und wir erhalten für den Fall der Coulomb-Wechselwirkung $V(\underline{r}, \underline{r}') = |\underline{r} - \underline{r}'|^{-1}$ das bekannte Thomas-Fermi-Dirac-Energiefunktional

$$\begin{aligned}
 \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle^{(0)} = & \int d^3r \left\{ c_1 \rho_0(\underline{r})^{5/3} + \rho_0(\underline{r}) U(\underline{r}) \right. \\
 & \left. + \frac{1}{2} \int d^3r' \frac{\rho_0(\underline{r}) \rho_0(\underline{r}')}{|\underline{r} - \underline{r}'|} - c_2 \rho_0(\underline{r})^{4/3} \right\} ,
 \end{aligned} \tag{2.34}$$

mit $c_1 = 3/10 (3\pi^2)^{2/3}$ und $c_2 = 3/4 (3/\pi)^{1/3}$.

Die Berücksichtigung höherer Ordnungen in (2.30) ist möglich und führt nach sorgfältiger Sortierung nach Potenzen von Gradienten von E_F und entsprechender Elimination

zu Gradientenkorrekturen an die kinetische Energie und den Austausch in (2.34)²⁷.

Eine Übertragung dieser Ableitung der erweiterten stationären Thomas-Fermi-Theorie auf den zeitabhängigen Fall bietet sich an. Mit der Ersetzung des stationären effektiven Einteilchenpotentials durch $v_{\text{eff}}(t)$ lassen sich alle Argumente ab Gl. (2.29) übernehmen. Offen bleibt dabei allerdings die Frage, ob die Darstellung des statistischen Dichteoperators (2.29) überhaupt korrekt ist. Geht man von den TDHF-Gleichungen aus, so können den Orbitalen nicht zu jedem Zeitpunkt Eigenenergien zugeordnet werden, d.h. die Argumentation (2.27) - (2.28) entfällt dann völlig. Dies ändert sich allerdings, wenn wir zu der flüssigkeitsdynamischen Formulierung von TDHF übergehen, die wir mit der Benutzung des Variationsprinzips (2.23) unserer Ableitung zugrundegelegt haben. Wie wir an Hand der Gleichungen (2.25) bzw. (2.26) gesehen haben, lassen sich den Orbitalen $\phi_j(\underline{r}, t)$ durchaus Eigenenergien $\epsilon_j(t)$ zuordnen, die zwar zeitabhängig sind, aber für alle Zeiten t für $j = 1, \dots, A$ besetzt bleiben. Die letzte Aussage folgt aus der Orthogonalität der TDHF-Orbitale $\psi_j(\underline{r}, t)$.

Diese Aussage genügt i.a. aber noch nicht für die Konstruktion des statistischen Dichteoperators nach (2.28). Dort war für die Darstellung mit der Stufenfunktion vorausgesetzt worden, daß es sich bei den A besetzten Eigenenergien zugleich um die A niedrigsten Eigenwerte des Hamiltonoperators handelt.

Für das zeitabhängige quasistationäre Problem (2.25) ist dies exakt nur für den Anfangszustand erfüllt, weil als Anfangsbedingung gefordert wird, daß der Ausgangszustand des Problems stationär ist, d.h. es gilt:

$$F(\underline{r}, t=0) = 0, \quad (2.35)$$

sodaß für $t = 0$ die HF-Gleichungen (2.25) in die Gleichungen des stationären Problems übergehen.

Für große Zeiten, insbesondere für kleine internukleare Abstände $\underline{R}(t)$ nimmt die Größe $F(\underline{r}, t)$ aber an Bedeutung zu. Die ϵ_j werden sich also zeitlich ändern, was durch eine zeitabhängige Fermi-Energie $\epsilon_F(t)$ in (2.27) berücksich-

tigt werden könnte. Die Störung des Spektrums des HF-Hamiltonoperators $\hat{h}_{\text{HF}}$ durch $F(\underline{r}, t)$ kann aber auch zu einer Änderung in der Reihenfolge der Energieeigenwerte ϵ_i führen, insbesondere können im stationären Fall unbesetzte Orbitale während des Stoßes in das besetzte Spektrum eintauchen (gerade von dieser Vorstellung wird bei der Betrachtung elektronischer Anregungen im adiabatischen Zweizentren-Bild ausgegangen). Die Darstellung des Dichteoperators (2.28) ist somit im zeitabhängigen Fall nicht völlig korrekt.

Wir müssen uns also an dieser Stelle damit abfinden, daß die Durchführung der Gradientenentwicklung des Erwartungswertes (2.31) im zeitabhängigen quasistationären Problem mit einer weiteren Näherung verbunden ist, während es im stationären Fall möglich war, sie in Form einer konsistenten Entwicklung darzustellen.

Einen Ausweg aus dieser Schwierigkeit könnte man finden, wenn es möglich wäre, für jedes zeitabhängige Problem einen Operator mit der Struktur

$$\begin{aligned} \hat{I}(t) |\varphi_i\rangle &= \lambda_i |\varphi_i\rangle \quad i = 1, \dots, A \\ \dot{\lambda}_i &\equiv 0 \quad \hat{I}(t=0) \equiv \hat{H} \end{aligned} \quad (2.36)$$

anzugeben. Allein aus der Existenz eines solchen Operators könnte man schließen, daß der Dichteoperator sich darstellen läßt als

$$\hat{\rho}(t) = \theta(\lambda_F - \hat{I}(t)). \quad (2.37)$$

Solche Invarianten $\hat{I}(t)$ lassen sich für bestimmte Probleme angeben, so z.B. für das Problem des zeitabhängigen harmonischen Oszillators³⁰. Für solche Situationen ist eine "exakte" Gradientenentwicklung unter Verwendung von (2.37) möglich und liefert analog zur vorangegangenen Betrachtung das Ergebnis, daß das erweiterte stationäre Thomas-Fermi-Energiefunktional auch im zeitabhängigen Fall (2.23) verwendet werden kann. Auch wenn es bisher nicht gelungen ist, einen Existenzbeweis für die Invarianten bei beliebigen Problemen zu führen, bzw. diese Invarianten zu konstruieren, besteht dennoch die Erwartung, daß diese

Operatoren zumindest für bestimmte Klassen von Problemen existieren, was einen Ansatz gemäß (2.37) rechtfertigen würde.

Verwenden wir jetzt das Thomas-Fermi-Energiefunktional (d.h. wir vernachlässigen den Austauschterm in dem auf die zeitabhängige Situation übertragenen Funktional (2.34)) im Variationsprinzip (2.23), so erhalten wir nach der Variation bezüglich $\rho(\underline{r}, t)$ und $\chi(\underline{r}, t)$ die TDTF-Gleichungen von F.Bloch (2.1). Bei Berücksichtigung von Austausch und der Gradientenkorrekturen der kinetischen Energie bis zur zweiten Ordnung lauten die TDTF-Gleichungen:

$$\dot{\rho}(\underline{r}, t) + \nabla(\rho(\underline{r}, t) \nabla \chi(\underline{r}, t)) = 0$$

$$\dot{\chi}(\underline{r}, t) + \frac{1}{2} (\nabla \chi(\underline{r}, t))^2 + \frac{\delta E}{\delta \rho} = 0$$

$$\frac{\delta E}{\delta \rho} = \frac{5}{3} c_1 \rho(\underline{r}, t)^{2/3} + u(\underline{r}, t) + \int \frac{\rho(\underline{r}', t) d^3 r'}{|\underline{r} - \underline{r}'|} \quad (2.38)$$

$$- \frac{4}{3} c_2 \rho(\underline{r}, t)^{1/3} + \frac{1}{72} \left\{ \left(\frac{\nabla \rho(\underline{r}, t)}{\rho(\underline{r}, t)} \right)^2 - \frac{2 \Delta \rho(\underline{r}, t)}{\rho(\underline{r}, t)} \right\}$$

Abgesehen von der nicht ganz einwandfreien Darstellung des Dichteoperators waren zwei Näherungsschritte notwendig, um von den TDHF- zu den TDTF-Gleichungen zu gelangen:

- (i) die Annahme der Lokalität des Operators $\hat{\chi}$, bzw. die Annahme der Gleichheit der Phasen $\chi_j(\underline{r}, t)$.
- (ii) Abbruch der Gradientenentwicklung nach der nullten (2.1) bzw. zweiten Ordnung (2.38).

Die erste Annahme wird für den Fall atomarer Streuprozesse im Abschnitt II.4 eingehend diskutiert. Für kernphysikalische Stöße stellt sie vermutlich eine realistische Näherung dar: die relativ homogenen Kerndichten wechselwirken beim Zusammenstoß sehr stark und bremsen sich gegenseitig ab. Die Annahme des lokalen universellen Geschwindigkeitsfeldes, das insbesondere nicht zwischen Teilchen

aus Kern A und Kern B unterscheidet, sollte zumindest für langsame Stöße möglich sein.

Zur Diskussion der zweiten Annahme muß man auf Erfahrungen aus dem stationären Problem zurückgreifen, das in der Anfangsbedingung des zeitabhängigen Problems enthalten ist. Zwei Kriterien können als Test für die Güte bzw. Konvergenz der Gradientenentwicklung betrachtet werden: die Gesamtenergien des Vielteilchen-Systems und die Dichten bzw. Aufenthaltswahrscheinlichkeiten im Vergleich mit HF-Resultaten. Dabei spielen die Dichten für die zeitabhängigen Rechnungen vermutlich die wesentliche Rolle.

Im kernphysikalischen Problem gelangt man nur bei Berücksichtigung der zweiten Ordnung (v.Weizsäcker-Term) zu realistischen Dichten, da in nullter Ordnung nur Kerne mit scharfem Rand erzeugt werden können. Die TFDW-Kerne stehen aber bereits in gutem Einklang mit HF-Kernen und auch mit experimentellen Befunden³¹.

In der Atomphysik erhält man bereits in der einfachen TF-Theorie eine nicht unvernünftige Beschreibung der Situation³². Dies liegt im wesentlichen daran, daß Potential und Dichte hier über die Poisson-Gleichung verknüpft sind, sodaß man im Gegensatz zum kernphysikalischen Fall bereits in nullter Ordnung eine Differentialgleichung für die Dichte erhält. Die elektronischen Gesamtenergien enthalten aber noch Abweichungen von 10- 30%. Die TF-Dichte weist ebenfalls gewisse Mängel auf. Am Kern divergiert sie proportional $r^{-3/2}$ und fällt in der Asymptotik nicht exponentiell sondern proportional zu r^{-6} , also zu langsam ab. Diese Mängel werden bei Berücksichtigung der Weizsäcker-Korrektur behoben²⁷. Die Gesamtenergien erreichen die HF-Werte bis auf ca. 1%. Die Abbildung (2.1) zeigt die verschiedenen Aufenthaltswahrscheinlichkeiten für ein Krypton-Atom²⁹. Da in der TF-Theorie immer die Kugelsymmetrie der Atome vorausgesetzt wird, ist die Übereinstimmung mit HF-Rechnungen für Edelgasatome am ehesten zu erwarten. Auch gilt die Voraussetzung (2.27) streng genommen nur für Systeme mit abgeschlossenen Schalen.

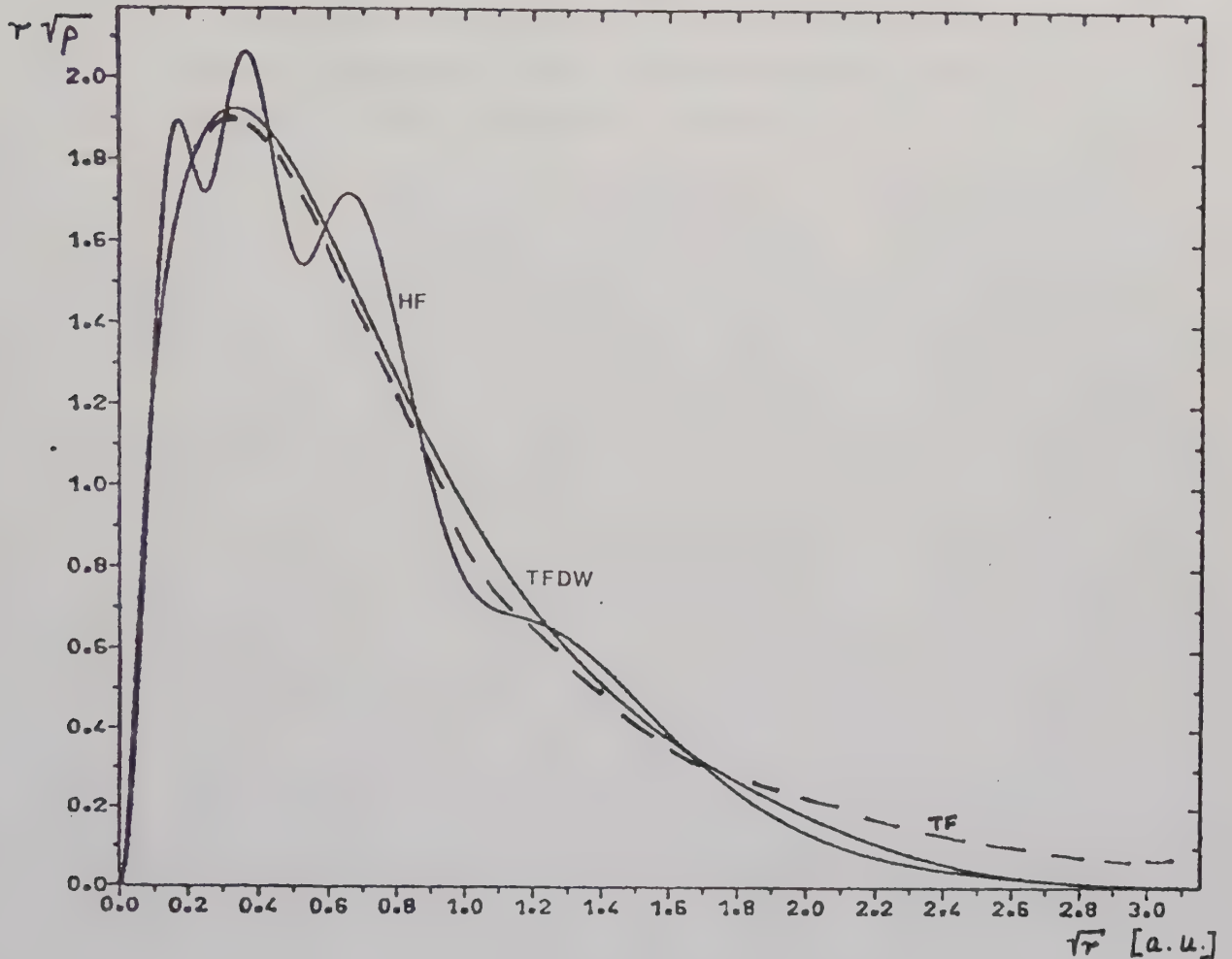


Abb. 2.1

Vergleich der Elektronendichten eines Krypton-Atoms ($Z=36$) im Hartree-Fock-, Thomas-Fermi- und Thomas-Fermi-Dirac-Weizsäcker-Modell. Aufgetragen ist die Wurzel aus der Aufenthaltswahrscheinlichkeit gegen die Wurzel des Abstandes (in atomaren Einheiten).

Es ist damit noch keineswegs gezeigt, daß die Aussagen über die Konvergenz der Gradientenentwicklung in dieser Form auf die zeitabhängige Situation übertragbar sind. Dennoch sollte man davon ausgehen können, daß die Gradiententerme insbesondere für Systeme mit hoher Teilchenzahl eine kleine Korrektur darstellen, die sich nur in der Asymptotik, d.h. bei kleinen Dichten, und in Kernnähe stärker bemerkbar macht. Genauen Aufschluß darüber wird man aber erst bei stufenweisem Einschluß dieser Terme erhalten.

Im kernphysikalischen Problem, für das TDHF-Rechnungen vorliegen, ist ein solcher Vergleich möglich. Da die Berücksichtigung der v.Weizsäcker-Gradiententerme im Energiefunktional erhebliche numerische Schwierigkeiten bereitet, beschränken sich die TDTF-Rechnungen auf eine Raumdimension (slab-Geometrie), was allerdings eine starke Einschränkung für die Hydrodynamik bedeutet. Der Vergleich dieser TDTF- und TDHF-Rechnungen zeigt, daß die TDTF-Rechnungen die wesentliche Information über die zeitliche Entwicklung der Teilchendichte enthalten³³⁻³⁵.

II.3 Herleitung einer TDHF-Theorie aus den TDHF-Gleichungen

Im Abschnitt II.2 wurde gezeigt, daß die TDHF-Gleichungen von Bloch (2.1) aus der TDHF-Theorie durch Vornahme von Näherungen in der Lagrange-Dichte und anschließende Variation abgeleitet werden können. In II.1 wurde aber gezeigt, daß die exakte hydrodynamische Formulierung der Einteilchen-Quantenmechanik nicht nur aus dem Variationsprinzip, sondern auch aus der SGL direkt gewonnen werden kann. Es erhebt sich die Frage, ob auch im Vielteilchen-Problem etwas ähnliches möglich ist. Da wir aber gezwungen sind, in diesem Fall Näherungen vorzunehmen, ist zu erwarten, daß die Vertauschung der Reihenfolge von Näherung und Variation zu unterschiedlichen Ergebnissen führt. Im folgenden zeigen wir, zu welchen Gleichungen wir gelangen, wenn wir zunächst variieren, d.h. die TDHF-Gleichungen an den Anfang stellen, und dann Näherungen vornehmen, die dem Vorgehen in II.2 entsprechen. Ein solcher Zugang wurde u.a. von Kerman und Koonin³⁹ angedeutet und von Wong, Maruhn und Welton⁴⁰ in ähnlicher Weise vorgeschlagen.

Während Kerman und Koonin vorschlagen, von der zur TDHF-Gleichung korrespondierenden Bewegungsgleichung für die Wigner-Transformierte der Einteilchen-Dichtematrix auszugehen, um zu Gleichungen für den Diagonalteil des Dichte- und des Stromdichte-Operators zu gelangen, begehen Wong et al. den direkten Weg, den wir hier ebenfalls verfolgen. Wir stellen auf der Grundlage der TDHF-Gleichung Bewegungsgleichungen für die Dichtematrix und die Stromdichtematrix auf und bilden dann einen Grenzübergang, um Aussagen über den Diagonalteil dieser Größen zu erhalten.

Die TDHF-Gleichungen für die Dichtematrix (2.13) lassen sich für ein Problem mit äußerem Potential $U(\underline{r}, t)$ und Teilchen-Teilchen-Wechselwirkung $V(\underline{r}, \underline{r}')$ schreiben als:

$$\begin{aligned}
 i \dot{\rho}(\underline{r}, \underline{r}', t) = & \left(-\frac{\nabla_{\underline{r}}^2}{2} + \frac{\nabla_{\underline{r}'}^2}{2} \right) \rho(\underline{r}, \underline{r}', t) + (U(\underline{r}, t) - U(\underline{r}', t)) \rho(\underline{r}, \underline{r}', t) \\
 & + \int d^3 r'' (V(\underline{r}, \underline{r}'') - V(\underline{r}', \underline{r}'')) \rho(\underline{r}'', \underline{r}'', t) \\
 & + \int d^3 r'' (V(\underline{r}'', \underline{r}') - V(\underline{r}, \underline{r}'')) \rho(\underline{r}, \underline{r}'', t) \rho(\underline{r}'', \underline{r}', t) \quad (2.39)
 \end{aligned}$$

Der Diagonaleil von (2.39) ergibt die Kontinuitätsgleichung

$$\dot{\rho}(\underline{R}, t) = - \left[(\nabla_{\underline{r}} + \nabla_{\underline{r}'}) \frac{1}{2i} (\nabla_{\underline{r}} - \nabla_{\underline{r}'}) \rho(\underline{r}, \underline{r}', t) \right]_{\substack{\underline{r} = \underline{R} \\ \underline{r}' = \underline{R}}} = - \nabla_{\underline{R}} \cdot \underline{j}(\underline{R}, t). \quad (2.40)$$

Die Bewegungsgleichung für die Stromdichte erhalten wir völlig analog. Die Stromdichtematrix läßt sich schreiben als

$$\underline{j}(\underline{r}, \underline{r}', t) = \frac{1}{2i} (\nabla_{\underline{r}} - \nabla_{\underline{r}'}) \rho(\underline{r}, \underline{r}', t). \quad (2.41)$$

Durch Differentiation nach der Zeit und Verwendung der TDHF-Gleichung (2.39) folgt

$$\begin{aligned} \dot{\underline{j}}(\underline{r}, \underline{r}', t) = & \frac{1}{2} [(\nabla_{\underline{r}} - \nabla_{\underline{r}'}) (\frac{1}{2} \Delta_{\underline{r}} - \frac{1}{2} \Delta_{\underline{r}'}) \rho(\underline{r}, \underline{r}', t) \\ & + (\nabla_{\underline{r}} - \nabla_{\underline{r}'}) (D(\underline{r}', t) - D(\underline{r}, t)) \rho(\underline{r}, \underline{r}', t) \\ & + \int d^3 r'' (\nabla_{\underline{r}} - \nabla_{\underline{r}'}) (V(\underline{r}, \underline{r}'') - V(\underline{r}'', \underline{r}')) \rho(\underline{r}, \underline{r}'', t) \rho(\underline{r}'', \underline{r}', t)] , \end{aligned} \quad (2.42)$$

wobei die äußere und die Teilchen-Teilchen-Wechselwirkung zusammengefaßt sind zu

$$D(\underline{r}, t) := U(\underline{r}, t) + \int d^3 r'' V(\underline{r}, \underline{r}'') \rho(\underline{r}'', t) . \quad (2.43)$$

Die Bewegungsgleichung für $\underline{j}(\underline{R}, t)$ ergibt sich durch Betrachten des Diagonaleils von Gl.(2.42). Während sich die Potentialterme direkt berechnen lassen, ist die Auswertung des von der kinetischen Energie herrührenden Terms umständlich. Unter Verwendung von

$$\nabla_{\underline{R}} f(\underline{R}, \underline{R}) = [(\nabla_{\underline{r}} + \nabla_{\underline{r}'}) f(\underline{r}, \underline{r}')]_{\underline{r} = \underline{R} = \underline{r}'} , \quad (2.44)$$

sowie nach Einführen der kinetischen Energiedichtematrix

$$\tau(\underline{r}, \underline{r}', t) = - \frac{1}{4} (\Delta_{\underline{r}} + \Delta_{\underline{r}'}) \rho(\underline{r}, \underline{r}', t)$$

folgt:

$$\begin{aligned} \dot{\underline{j}}(\underline{R}, t) = & -2 \nabla_{\underline{R}} \tau(\underline{R}, t) - \frac{1}{4} \nabla_{\underline{R}} \Delta_{\underline{R}} \rho(\underline{R}, t) \\ & + \left[(\nabla_{\underline{r}} (\nabla_{\underline{r}} \cdot \nabla_{\underline{r}'})) + \nabla_{\underline{r}'} (\nabla_{\underline{r}} \cdot \nabla_{\underline{r}'})) - \nabla_{\underline{r}} \Delta_{\underline{r}} - \nabla_{\underline{r}'} \Delta_{\underline{r}'} \right] \rho(\underline{r}, \underline{r}', t) \Big|_{\substack{\underline{r}=\underline{R} \\ \underline{r}'=\underline{R}}} \\ & - \rho(\underline{R}, t) \nabla_{\underline{R}} D(\underline{R}, t) + \int d^3 r'' | \rho(\underline{R}, \underline{r}'', t) |^2 \nabla_{\underline{R}} V(\underline{R}, \underline{r}'') . \end{aligned} \quad (2.45)$$

Die Gleichungen (2.40) und (2.45) stellen die Bewegungsgleichungen für die beiden Größen, die uns interessieren, dar. In ihnen ist gegenüber den TDHF-Gleichungen (2.39) noch keinerlei Näherung enthalten, d.h. insbesondere, daß diese Gleichungen noch allgemeingültiger sind, als die flüssigkeitsdynamischen TDHF-Gleichungen (2.24)-(2.26), aus denen wir die TDTF-Gleichungen in II.2 abgeleitet hatten.

Bemerkenswert ist auch die Tatsache, daß die Gleichungen (2.40) und (2.45) sich zu einer Gleichung für die Dichte selbst umschreiben lassen, die dann von zweiter Ordnung in der Zeit ist:

$$\begin{aligned} \ddot{\rho}(\underline{R}, t) = & -\frac{1}{4} \nabla_{\underline{R}} \cdot \left[(\nabla_{\underline{r}} \Delta_{\underline{r}} + \nabla_{\underline{r}'} \Delta_{\underline{r}'} - \nabla_{\underline{r}} \Delta_{\underline{r}'} - \nabla_{\underline{r}'} \Delta_{\underline{r}}) \rho(\underline{r}, \underline{r}', t) \right] \Big|_{\substack{\underline{r}=\underline{R} \\ \underline{r}'=\underline{R}}} \\ & + \nabla_{\underline{R}} \cdot (\rho(\underline{R}, t) \nabla_{\underline{R}} D(\underline{R}, t)) \\ & - \nabla_{\underline{R}} \int d^3 r'' | \rho(\underline{R}, \underline{r}'', t) |^2 \nabla_{\underline{R}} V(\underline{R}, \underline{r}'') . \end{aligned} \quad (2.46)$$

Dies sollte für die TDTF-Gleichungen (2.1) bzw. (2.38) im Prinzip auch möglich sein²⁵, doch ist uns bis auf den Fall der Gleichungen für eine Raumdimension eine Elimination der Stromdichte dort nicht gelungen.

Gleichung (2.45) läßt sich auch als Gleichung für das Geschwindigkeitsfeld $\underline{u}(\underline{R}, t)$ umschreiben ($\underline{j}(\underline{R}, t) = \rho(\underline{R}, t) \underline{u}(\underline{R}, t)$):

$$\begin{aligned}
\dot{\underline{u}}(\underline{R}, t) = & -\frac{2}{\rho(\underline{R}, t)} \nabla_{\underline{R}} \tau(\underline{R}, t) - \frac{1}{4} \frac{\nabla_{\underline{R}} \Delta_{\underline{R}} \rho(\underline{R}, t)}{\rho(\underline{R}, t)} \\
& + \frac{1}{\rho(\underline{R}, t)} \left[(\nabla_{\underline{r}} (\nabla_{\underline{r}} \cdot \nabla_{\underline{r}'})) + \nabla_{\underline{r}'} (\nabla_{\underline{r}} \cdot \nabla_{\underline{r}'})) - \nabla_{\underline{r}'} \Delta_{\underline{r}} - \nabla_{\underline{r}} \Delta_{\underline{r}'} \right] \rho(\underline{r}, \underline{r}', t) \Big|_{\substack{\underline{r}=\underline{R} \\ \underline{r}'=\underline{R}}} \\
& + (\underline{u} \cdot \nabla_{\underline{R}} \rho(\underline{R}, t)) \frac{\underline{u}(\underline{R}, t)}{\rho(\underline{R}, t)} + \frac{1}{2} \nabla_{\underline{R}} (\underline{u}(\underline{R}, t)^2) \\
& - \nabla_{\underline{R}} D(\underline{R}, t) + \frac{1}{\rho(\underline{R}, t)} \int d^3r |\rho(\underline{R}, \underline{r}'', t)|^2 \nabla_{\underline{R}} V(\underline{R}, \underline{r}''). \quad (2.47)
\end{aligned}$$

Um von diesen Gleichungen zu TDTF-Gleichungen zu gelangen, ist eine Gradientenentwicklung der Dichtematrix durchzuführen. Dies ist aber vorläufig nur für Fälle möglich, in denen der Dichteoperator mit Hilfe einer Invarianten gemäß (2.37) dargestellt werden kann. Ein solches Beispiel ist der eindimensionale harmonische Oszillator³⁰, dessen Lösungen exakt angegeben werden können. Für dieses Problem vereinfacht sich (2.47) zu:

$$\begin{aligned}
\dot{u}(R, t) = & -\frac{2}{\rho(R, t)} \frac{\partial}{\partial R} \tau(R, t) - \frac{1}{4\rho(R, t)} \frac{\partial^3}{\partial R^3} \rho(R, t) \\
& + \frac{u^2(R, t)}{\rho(R, t)} \frac{\partial}{\partial R} \rho(R, t) + \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial R} u^2(R, t) - \frac{\partial}{\partial R} \mathcal{U}(R, t). \quad (2.48)
\end{aligned}$$

Die Gradientenentwicklung der zeitabhängigen kinetischen Energiedichte ergibt:

$$\tau(R, t) = \tau_{\text{stationär}} + \frac{1}{2} \rho(R, t) u^2(R, t), \quad (2.49)$$

sodaß (2.48) sich weiter vereinfacht zu

$$\begin{aligned}
\dot{u}(R, t) = & -\frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial R} u^2(R, t) - \frac{\partial \mathcal{U}}{\partial R} - \frac{1}{4\rho(R, t)} \frac{\partial^3}{\partial R^3} \rho(R, t) \\
& - \frac{2}{\rho(R, t)} \frac{\partial}{\partial R} \tau_{\text{stationär}}. \quad (2.50)
\end{aligned}$$

Obwohl die Beziehung (2.49) zunächst für eine spezielle Situation abgeleitet wurde, ist zu erwarten, daß sie für eindimensionale Probleme allgemeine Gültigkeit besitzt, da

in der Ableitung von der speziellen Form des Potentials kein Gebrauch gemacht wurde.

Im Vergleich zu (2.50) lautet die entsprechende TDTF-Gleichung aus Kapitel II.2:

$$\dot{u}(R,t) = -\frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial R} u^2(R,t) - \frac{\partial \mathcal{U}}{\partial R} - \frac{\partial}{\partial R} \frac{\delta}{\delta \rho} \left\{ \int dR \tau_{\text{stat.}} \right\}. \quad (2.51)$$

Betrachten wir die stationäre kinetische Energiedichte des eindimensionalen Problems lediglich in nullter Ordnung

$$\tau_0(R,t) = \frac{\pi^2}{24} p^3(R,t), \quad (2.52)$$

so erhalten wir in beiden Gleichungen davon denselben Beitrag, doch weist (2.50) gegenüber (2.51) bereits einen Gradiententerm auf. Bei der Berücksichtigung von Gradienten der Dichte im Energiefunktional ergeben sich dann weitere Unterschiede in den Vorfaktoren der entsprechenden Ausdrücke in (2.50) und (2.51).

Wenn wir zunächst einmal davon absehen, daß wir die Gradientenentwicklung in (2.45) bzw. (2.47) für allgemeine Situationen noch nicht durchführen können, so stellt sich trotzdem die Frage, ob die neuen Gleichungen der in II.2 abgeleiteten TDTF-Theorie nicht vorzuziehen sind. Während in II.2 neben der Gradientenentwicklung noch Annahmen über die Existenz eines lokalen kollektiven Geschwindigkeitsfeldes gemacht werden mußten und bei der Variation die Bewegung auf eine solche Situation eingeschränkt wurde, wurden in diesem Abschnitt lediglich Bewegungsgleichungen für die Diagonalelemente von Dichte- und Stromdichtematrix abgeleitet. Aus dieser Sicht sind die neuen Gleichungen vorzuziehen. Es ergibt sich jedoch bei näherer Betrachtung von Gl. (2.50) und auch von (2.45) bzw. (2.47), daß die aus der stationären HF-Theorie abgeleiteten stationären TF-Gleichungen in den neuen Gleichungen nicht enthalten sind. Diese Schwierigkeit wurde bei Wong et al.⁴⁰ umgangen, indem der Druckterm in der Euler-Gleichung, der der kinetischen Energie der Teilchen entspricht, durch den entsprechenden Ausdruck der stationären Thomas-Fermi-Theorie ersetzt wurde. Ein solches Vorgehen, das dann zu Gleichungen führt, wie sie in II.2 abgeleitet wurden, erscheint

uns an dieser Stelle allerdings nicht gerechtfertigt. Der stationäre Grenzfall von (2.50) bzw. (2.45) ergibt andere stationäre Thomas-Fermi-Gleichungen.

Die Schwierigkeiten, die sich bei der Ableitung von TDTF-Gleichungen aus den TDHF-Gleichungen selbst ergeben, lassen sich wie folgt zusammenfassen:

Für das allgemeine Problem mit drei Raumdimensionen ist eine Aussage über die zeitabhängige Dichtematrix notwendig, um Gl. (2.45) in eine lösbare Form zu bringen. Eine solche Aussage könnte im Rahmen der Thomas-Fermi-Theorie durch eine Gradientenentwicklung gewonnen werden²⁷. Nur für eindimensionale Probleme ergibt sich die wesentlich vereinfachte Gl. (2.50).

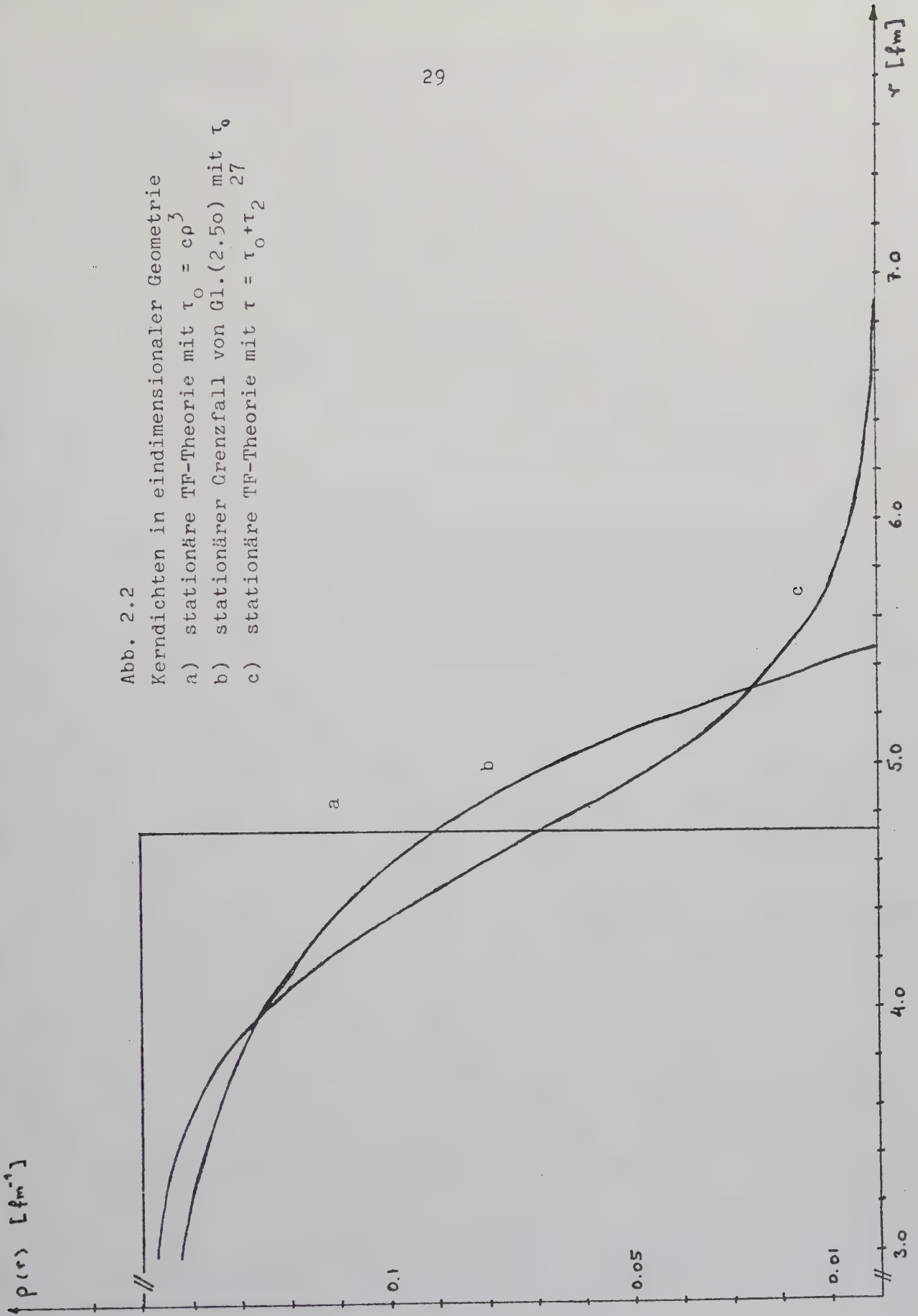
Bevor die Lösung dieser TDTF-Gleichungen angegangen werden kann, muß zunächst der stationäre Grenzfall diskutiert werden, der als Anfangsbedingung in das zeitabhängige Problem eingeht.

Aufgrund dieser noch offenen Fragen können wir für atomare Stöße noch keine aus den TDHF-Gleichungen direkt gewonnenen TDTF-Gleichungen angeben. Für einfache Situationen ist die Diskussion der neuen Gleichungen möglich. Um zu zeigen, daß sie zu sinnvollen Ergebnissen führen, berechnen wir den stationären Grenzfall der Gl. (2.50) im Vergleich zu dem von (2.51) für den Fall eindimensionaler Kernmaterie, der auch von Holzwarth³⁴ behandelt wurde.

Der Vergleich zeigt, daß die Verwendung desselben Energiefunktional für die kinetische Energie (2.52) in Gl. (2.50) zu einem wesentlich besseren Ergebnis für die Kerndichte führt, als in Gl. (2.51). Ein Kern mit unscharfem Rand kann in (2.51) erst durch Hinzufügen der v. Weizsäcker-Korrektur gewonnen werden (s. Abb. 2.2).

In diesem Zusammenhang sind einige Fragen offengeblieben, die im Augenblick nicht beantwortet werden können. Unbefriedigend erscheint, daß die neuen stationären TF-Gleichungen nur aus der TDHF-Theorie folgen und nicht aus den stationären HF-Gleichungen. Deshalb werden wir uns für die atomaren Stöße auf die in II.2 abgeleitete TDTF-Theorie beschränken.

Abb. 2.2
 Kerndichten in eindimensionaler Geometrie
 a) stationäre TF-Theorie mit $\tau_0 = c\rho^3$
 b) stationärer Grenzfall von Gl.(2.50) mit τ_0
 c) stationäre TF-Theorie mit $\tau = \tau_0 + \tau_2$



II.4 Erweiterung der TDTF-Theorie für atomare Streuprozesse

Die im Abschnitt II.2 aus dem TDHF-Variationsprinzip abgeleiteten TDTF-Gleichungen wurden in der Atomphysik bislang nur auf Situationen angewandt, in denen ein ruhendes Atom durch äußere Einflüsse gestört wurde, wie z.B. die Photoanregung^{36,37}. Dabei wurden die Gleichungen unter der Annahme kleiner Störungen in linearisierter Form gelöst. Die Frage, ob die Gleichungen direkt auf die Situation von atomaren Stößen übertragbar sind, bleibt daher noch zu klären. Insbesondere war offengeblieben, ob die Annahme eines lokalen Geschwindigkeitspotentials für alle Elektronen eine gerechtfertigte Näherung darstellt.

Dieser Annahme liegt in den obengenannten Situationen die Vorstellung zugrunde, daß die Elektronen auf die Störung nicht als individuelle quantenmechanische Teilchen reagieren, sondern daß es sich um einen kollektiven Effekt handelt, wie z.B. eine Polarisierung der gesamten Atomhülle, oder kollektive Oszillationen, die durch das äußere elektrische Feld eines Photons mit Frequenz ν hervorgerufen werden. Da man in diesem Bild zwischen den verschiedenen quantenmechanischen Strukturen der einzelnen Orbitale nicht unterscheidet, nimmt man an, daß alle Elektronen im Mittel auf die Störung in gleicher Weise reagieren. Solche kollektiven Bewegungen lassen sich aber gerade durch ein universelles Geschwindigkeitsfeld beschreiben, das für alle Elektronen in gleicher Weise gilt. Im Fall der Photoabsorption werden die experimentellen Wirkungsquerschnitte im Mittel (als Funktion der Kernladung) durch die linearisierte TDTF-Theorie recht gut wiedergegeben^{36,37}.

Von einer ähnlichen Situation können wir ausgehen, wenn wir die Streuung einer Ladung, d.h. eines Protons, bzw. He^{++} , Li^{3+} , etc., an einem ruhenden Atom betrachten. Das Geschwindigkeitsfeld hat zunächst die Aufgabe, die Deformationen in der Elektronendichte zu beschreiben, die von der einlaufenden Ladung verursacht wird. Im folgenden können aber weitere Effekte auftreten. Zum einen können Teile der Dichte so stark deformiert und in Bewegung versetzt werden, daß sie ihre Bindung zum Atomkern verlieren, d.h. es tritt Ionisation auf, was bei Photon-Anregungen

auch möglich ist. Zum anderen hat das Geschwindigkeitsfeld aber auch den Einfang von Elektronen durch die Ladung zu beschreiben; der Elektronen-Transfer kann - vor allem bei langsamen Stößen - ganz beachtliche Wirkungsquerschnitte besitzen⁵³⁻⁵⁵. Wie gut man solche eventuell gleichzeitig auftretenden Effekte mit einem Geschwindigkeitspotential beschreiben kann, wird sich erst bei den Rechnungen zeigen.

Eine zusätzliche Komplikation tritt bei der Betrachtung von Atom-Atom- bzw. Ion-Atom-Stößen auf. Bereits die Anfangssituation, zwei sich aufeinanderzubewegende Elektronendichten, die bei endlichem internuklearen Abstand überlappen, läßt sich korrekterweise nicht mehr mit einem Geschwindigkeitspotential beschreiben. Anders als beim Zusammenstoß zweier Atomkerne muß man hier davon ausgehen, daß die Dichten sich beim Überlappen nicht völlig abbrem- sen, sondern daß sie sich zumindest teilweise durchdringen. Dies hat zur Folge, daß sich am gleichen Ort Teile der Elektronendichte befinden, die sich mit unterschiedlicher Geschwindigkeit fortbewegen - eine Situation, die sich nicht mit Hilfe eines lokalen Geschwindigkeitsfeldes be- schreiben läßt.

Es läßt sich zwar aus mehreren Dichten mit zugehörigen Geschwindigkeitsfeldern über die Stromdichten ein mittleres Geschwindigkeitspotential konstruieren:

$$\underline{g}(\underline{r}, t) = \rho \nabla \chi = \underline{g}_1 + \underline{g}_2 = \rho_1 \nabla \chi_1 + \rho_2 \nabla \chi_2 \quad (2.53)$$

$$\rho = \rho_1 + \rho_2 .$$

Doch es folgt unmittelbar, daß für das Beispiel $\nabla \chi_1 = -\nabla \chi_2$, $\rho_1 = \rho_2$ die in den TDTF-Gleichungen vorkommende kollektive kinetische Energie des mittleren Feldes $\nabla \chi$ nicht der wirklichen kinetischen Energie entspricht. Sie beträgt nämlich

$$T_{\chi}(\underline{r}, t) = \frac{1}{2} \rho (\nabla \chi)^2 = \frac{1}{2} \rho \left(\frac{\rho_1}{\rho} (\nabla \chi_1 - \nabla \chi_1) \right)^2 = 0 , \quad (2.54)$$

im Gegensatz zu

$$T_{\chi_1, \chi_2} = \frac{1}{2} \rho(\underline{r}, t) (\nabla \chi_1)^2. \quad (2.55)$$

Ein Ausweg aus dieser Schwierigkeit bietet sich in folgender Weise an. Kehren wir zunächst zu der Lagrange-Dichte (2.16) zurück, die unter Vernachlässigung der Austausch-Wechselwirkung aus der TDHF-Lagrange-Dichte abgeleitet wurde. In der Anfangs- und Endsituation der Kollision zerfällt das Zweizentren-Problem in zwei Einzentren-Probleme, sodaß die Orbitale sich eindeutig dem Stoßpartner A oder B zuordnen lassen. Die Summation über j zerlegen wir in zwei Summen, in denen nur über die Elektronen aus Atom A bzw. Atom B summiert wird:

$$\begin{aligned} \langle \Psi | i \frac{\partial}{\partial t} - \hat{H} | \Psi \rangle &= \sum_{j \in A} (-\dot{\chi}_j \varphi_j^2 - \frac{1}{2} (\nabla \chi_j)^2 \varphi_j^2) \\ &+ \sum_{j \in B} (-\dot{\chi}_j \varphi_j^2 - \frac{1}{2} (\nabla \chi_j)^2 \varphi_j^2) - \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle . \end{aligned} \quad (2.56)$$

Definieren wir die Größen

$$\rho^A(\mathbf{r}, t) = \sum_{j \in A} \varphi_j^2, \quad \rho^B(\mathbf{r}, t) = \sum_{j \in B} \varphi_j^2, \quad \rho(\mathbf{r}, t) = \rho^A + \rho^B, \quad (2.57)$$

so können wir zur Annahme übergehen, die χ_j seien für das jeweilige Atom nicht sehr unterschiedlich, d.h. wir setzen

$$\begin{aligned} \chi_j(\mathbf{r}, t) &= \chi^A(\mathbf{r}, t) \quad j \in A, \\ \chi_j(\mathbf{r}, t) &= \chi^B(\mathbf{r}, t) \quad j \in B. \end{aligned} \quad (2.58)$$

Damit können wir (2.56) in die folgende Form bringen:

$$\begin{aligned} \langle \Psi | i \frac{\partial}{\partial t} - \hat{H} | \Psi \rangle &= \rho^A(\mathbf{r}, t) (-\dot{\chi}^A(\mathbf{r}, t) - \frac{1}{2} (\nabla \chi^A)^2) \\ &+ \rho^B(\mathbf{r}, t) (-\dot{\chi}^B(\mathbf{r}, t) - \frac{1}{2} (\nabla \chi^B)^2) - \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle. \end{aligned} \quad (2.59)$$

Die Überlegungen bezüglich der Gradientenentwicklung von $\langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle$, (2.27) - (2.34), werden durch die Einführung von χ^A und χ^B nicht betroffen, sodaß wir das Variationsprinzip formulieren können als:

$$\delta_{\chi^A, \chi^B, \rho^A, \rho^B} \int_{t_1}^{t_2} dt \left\{ \rho^A (-\dot{\chi}^A - \frac{1}{2} (\nabla \chi^A)^2) + \rho^B (-\dot{\chi}^B - \frac{1}{2} (\nabla \chi^B)^2) + E_{TF} [\rho] \right\} = 0, \quad (2.60)$$

wobei wir in $\langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle$ die Austausch-Wechselwirkung wieder eingeschlossen haben. Die Variationsgleichungen lauten dann:

$$\begin{aligned} \dot{\rho}^A &= -\nabla \cdot (\rho^A \nabla \chi^A) \\ \dot{\rho}^B &= -\nabla \cdot (\rho^B \nabla \chi^B) \\ \dot{\chi}^A &= -\frac{1}{2} (\nabla \chi^A)^2 - \frac{\delta}{\delta \rho^A} E[\rho^A + \rho^B] \\ \dot{\chi}^B &= -\frac{1}{2} (\nabla \chi^B)^2 - \frac{\delta}{\delta \rho^B} E[\rho^A + \rho^B]. \end{aligned} \quad (2.61)$$

Die Gleichungen (2.61) stellen eine Erweiterung der ursprünglichen TDTF-Gleichungen (2.38) dar, die als Spezialfall ($\chi^A = \chi^B, \rho^A = \rho^B$) enthalten sind. Es sind Bewegungsgleichungen für eine zweikomponentige Flüssigkeit, die über das Energiefunktional miteinander verkoppelt sind. Unbefriedigend erscheint in (2.61) die Tatsache, daß die Elektronendichte während des gesamten Stoßes in zwei zwar nicht unabhängige, aber doch voneinander getrennte Anteile zerlegt wird. Es fehlt der Austausch-Strom zwischen ρ^A und ρ^B , der sich in entsprechenden Quelltermen beider Kontinuitätsgleichungen äußern würde.

Dies ist eine Konsequenz der nicht konsistent ausgeführten Umrechnung des Erwartungswertes $\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$ in $\langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle$, wobei nur der Austausch-Term (s. (2.31)) Schwierigkeiten bereitet

$$\langle \Psi | V_{ex} | \Psi \rangle = -\frac{1}{2} \iint d^3r d^3r' V(r, r') \rho(r, r', t) \rho(r', r, t). \quad (2.62)$$

Die Dichtematrizen von $\hat{\rho}$ und $\hat{\rho}_0$ lassen sich jetzt nicht mehr ineinander umrechnen, sondern wir benötigen die Zerlegung

$$\begin{aligned} \rho(r, r', t) &= \rho^A(r, r', t) + \rho^B(r, r', t) \\ &= \sum_{i \in A} \psi_i^*(r', t) \psi_i(r, t) + \sum_{i \in B} \psi_i^*(r', t) \psi_i(r, t), \end{aligned} \quad (2.63)$$

sowie die analoge Zerlegung der Dichtematrix $\hat{\rho}_0$.

Wir erhalten damit

$$\begin{aligned} \rho(r, r', t) &= \rho_0^A(r, r', t) e^{i[\chi^A(r, t) - \chi^A(r', t)]} \\ &+ \rho_0^B(r, r', t) e^{i[\chi^B(r, t) - \chi^B(r', t)]}. \end{aligned} \quad (2.64)$$

Einsetzen von (2.64) in (2.62) ergibt den folgenden Zusammenhang:

$$\begin{aligned} \langle \Psi | V_{ex} | \Psi \rangle &= \langle \Phi | V_{ex} | \Phi \rangle - \iint d^3r d^3r' \rho_0^A(r, r', t) \cdot \\ &\cdot \rho_0^B(r, r', t) \cdot V(r, r') \{ \cos[\chi^B(r) - \chi^B(r') + \chi^A(r') - \chi^A(r)] - 1 \}. \end{aligned} \quad (2.65)$$

Das Doppelintegral in (2.65) ist genau der Term, den wir in (2.59) bzw. (2.60) vernachlässigt haben. Diese Vernachlässigung ist gerechtfertigt, falls gilt:

$$\chi^B(r, t) - \chi^B(r', t) \approx \chi^A(r, t) - \chi^A(r', t) + 2n\pi, \quad n \in \mathbb{N}_0. \quad (2.66)$$

Dies kann in verschiedenen Situationen erfüllt sein. Der triviale Grenzfall $\chi^A = \chi^B$ ergibt für $\rho^A = \rho^B$ wieder die Gleichungen (2.38). Da wir zur Bestimmung der Dichte nur den Gradienten von χ benötigen, können wir anstelle von (2.66) auch verlangen, daß eine äquivalente Beziehung nur von den Gradienten erfüllt wird:

$$\nabla \chi^B(\underline{r}, t) - \nabla \chi^B(\underline{r}', t) \approx \nabla \chi^A(\underline{r}, t) - \nabla \chi^A(\underline{r}', t). \quad (2.67)$$

Diese Aussage kann erfüllt sein, wenn beide Seiten für sich verschwinden, d.h. wenn das Geschwindigkeitsfeld nur wenig mit der Koordinate variiert. Dabei kann man sogar davon ausgehen, daß $\underline{r}$ und $\underline{r}'$ nicht weit voneinander entfernt zu sein brauchen, da diese Größen im Integral mit $V(\underline{r}, \underline{r}') = |\underline{r} - \underline{r}'|^{-1}$ und vor allem mit der Dichtematrix gewichtet werden, die für $\underline{r} \neq \underline{r}'$ stark abfällt.

Eine solche Situation wird insbesondere dann vorliegen, wenn man davon ausgeht, daß die Atomhüllen sich bei einem schnellen Stoß durchdringen, ohne sich gegenseitig stark zu beeinflussen, was wir bei der Ableitung von (2.61) zugrundegelegt hatten. Bei sehr kleinen internuklearen Abständen, wo der Überlapp zwischen ρ^A und ρ^B sehr groß wird, kann die Korrektur, die aus (2.65) folgt, aber eventuell doch bedeutend werden. Dies trifft auch auf nicht-atomphysikalische Situationen zu, in denen der Austausch eine wesentlichere Rolle spielen kann. In diesem Fall ist eine Berücksichtigung der Korrektur in (2.60) - eventuell in lokaler Näherung, analog zum Slater-Austauschterm - notwendig. Da dieser Term sowohl von χ , als auch von ρ_0 abhängt, bekämen wir als Konsequenz Korrekturen in den Kontinuitätsgleichungen (Austauschstromdichte) und in den Euler'schen Bewegungsgleichungen.

Die für die verschiedenen Streuprozesse zu lösenden TDTF-Gleichungen (2.38) bzw. (2.61) sind damit erläutert. Bevor wir im nächsten Kapitel auf die Verfahren zur numerischen Lösung dieser Gleichungen zu sprechen kommen, soll an dieser Stelle noch die Konstruktionsvorschrift für die effektiven Einteilchenpotentiale aus den TDTF-Dichten angegeben werden. Solche Vorschriften sind von der Lösung der stationären Ein- und Mehrzentren-SGL bekannt^{18,19,38}, eine ausführliche Diskussion dieser Potentiale befindet sich z.B. bei A.Toepfer¹⁸. Die Konstruktionsvorschrift läßt sich direkt auf den zeitabhängigen Fall übertragen, indem die stationären Dichten und Potentiale durch die

zeitabhängigen Größen ersetzt werden.

Zugrundegelegt wird bei der Konstruktion des effektiven Einteilchenpotentials das HF-Potential (s. (2.31)). Zunächst wird der nichtlokale Austauschterm in Slater-Näherung behandelt. Als Folge dieser Näherung heben sich Selbstenergie und Selbsttausch nicht mehr auf, sodaß dieses Potential eine falsche Asymptotik besitzt. Es fällt nicht proportional zu $1/r$, wie man es von einem Einteilchenpotential im Atom erwartet, sondern je nach verwendeter Dichte exponentiell, bzw. mit einer höheren Potenz r^{-n} . Dies wird pragmatisch im verallgemeinerten Ansatz von Latter³⁸ in folgender Weise korrigiert:

$$v_{\text{eff}}(\underline{r}, t) = \begin{cases} -\frac{Z_1}{r_1(t)} - \frac{Z_2}{r_2(t)} + \int \frac{\rho(\underline{r}', t) d^3r'}{|\underline{r} - \underline{r}'|} - \frac{4}{3} c_2 \rho(\underline{r}, t)^{1/3} \\ -\max\left\{\frac{1}{r_1(t)}, \frac{1}{r_2(t)}\right\} \quad \text{wenn } |v_{\text{eff}}| < \max\left\{\frac{1}{r_1}, \frac{1}{r_2}\right\}. \end{cases} \quad (2.68)$$

Mit $r_1(t)$ und $r_2(t)$ wurden die Abstände der beiden Kerne vom Punkt $\underline{r}$ bezeichnet.

Neben der direkten Lösung der zeitabhängigen effektiven SGL bietet sich allerdings noch eine wesentlich einfachere, wenn auch mit einer Näherung behaftete Möglichkeit an. Im Abschnitt II.2 war unter anderem die flüssigkeitsdynamische Formulierung der TDHF-Theorie diskutiert worden (Gl. (2.24)-(2.26)). Für Situationen, in denen die Annahme eines lokalen Geschwindigkeitsfeldes keine zu grobe Näherung darstellt (z.B. hochenergetische Proton-Atom-Stöße), wäre es bestimmt von Interesse, diese Gleichungen in einer effektiven Einteilchen-Näherung zu lösen. Dazu kann man ausnutzen, daß die in (2.25) benötigte Größe $F(\underline{r}, t)$ näherungsweise aus der Lösung der TDTF-Gleichungen übernommen werden kann. Die Lösung von (2.24)-(2.25) würde auf diese Weise nicht voll konsistent erfolgen. Dafür reduziert sich der Aufwand auf die Lösung der stationären Einteilchen-SGL

zu beliebigen Zeiten t , nachdem die TDTF-Gleichungen kontinuierlich in der Zeit gelöst wurden:

$$(\hat{t} + v_{\text{eff}}(\mathbf{r}, t) + F(\mathbf{r}, t)) \psi_i(\mathbf{r}, t) = \epsilon_i(t) \psi_i(\mathbf{r}, t). \quad (2.69)$$

Neben der wesentlich vereinfachten Handhabung hat diese Gleichung gegenüber der Lösung der zeitabhängigen effektiven SGL

$$\dot{\psi}_i(\mathbf{r}, t) = (\hat{t} + v_{\text{eff}}(\mathbf{r}, t)) \psi_i(\mathbf{r}, t) \quad (2.70)$$

noch weitere Vorteile. Die $\epsilon_i(t)$ lassen sich nämlich zu einem Korrelationsdiagramm zusammenfügen, das sich mit dem Korrelationsdiagramm des adiabatischen Einteilchenbildes unmittelbar vergleichen läßt. Bei den aus (2.69) berechneten Korrelationsdiagrammen würde es sich dabei zum ersten Mal um Rechnungen handeln, die einer zeitabhängigen Vielteilchen-Theorie entstammen.

Der Vergleich der Lösungen von (2.69) und (2.70) bei verschiedenen Stoßenergien ist von wesentlichem Interesse. Zum einen kann er Aufschluß geben über den Sinn der Annahme eines lokalen χ -Operators, bzw. über die Gültigkeit der flüssigkeitsdynamischen TDHF-Näherung. Zum anderen sollte die Frage beantwortet werden, bis zu welchen Stoßenergien das Konzept der Korrelationsdiagramme überhaupt aufrechterhalten werden kann.

Zum Abschluß dieses Abschnittes soll noch erläutert werden, welche Gleichungen wir im folgenden lösen werden. Beschränken wir uns auf den Fall von Proton-(Ladung-) Atom-Stößen, so kommen entweder die TDTF-Gleichungen von Bloch (2.1) oder die erweiterten TDTF-Gleichungen (2.38) in Frage. Da die numerischen Lösungsverfahren, die wir im nächsten Kapitel vorstellen, die Gradienten durch endliche Differenzen approximieren, verzichten wir vorerst auf die Korrekturterme zur kinetischen Energie in (2.38), um die numerischen Fehler unter Kontrolle zu halten.

Die Berücksichtigung des TFD-Funktional in (2.38) erscheint uns aber nicht sinnvoll. Im stationären Fall führen die TFD-Gleichungen zu Dichten, die für neutrale

Atome einen endlichen Radius besitzen³². Auch die elektronischen Gesamtenergien des TFD-Modells stimmen mit HF-Werten schlechter überein, als die des einfachen TF-Modells. Eine Berücksichtigung des Austauschterms ist daher nur bei gleichzeitiger Hinzunahme der Gradientenkorrekturen der kinetischen Energie sinnvoll. Da die stationären Dichten in die Anfangsbedingung der TDTF-Gleichungen eingehen, übernehmen wir diese Argumentation für das zeitabhängige Problem und kehren damit für die praktische Anwendung von den erweiterten TDTF-Gleichungen (2.38) zu den Gleichungen von Bloch (2.1) zurück.

Die vorläufige Beschränkung auf die nicht-erweiterten TDTF-Gleichungen ist nicht nur aus rechentechnischen Gründen gerechtfertigt. Von stationären TF-Atomen und Quasimolekülen ist bekannt, daß die Berücksichtigung von Gradientenkorrekturen und Austausch zu wesentlichen Änderungen der Elektronendichte nur in Kernnähe und in der Asymptotik führt²⁷. Die Asymptotik der Dichte spielt für die nach (2.68) berechneten Potentiale keine Rolle. Das Verhalten von $\hat{v}_{\text{eff}}(t)$ in Kernnähe sollte für die Matrixelemente von auf die Kerne zentrierten Wellenfunktionen belanglos sein. Dies hat auch zur Folge, daß Lösungen der stationären Zweizentren-SGL mit effektiven Potentialen aus der TF- bzw. TFDW-Theorie sich nur wenig voneinander unterscheiden¹⁸. Eine ähnliche Situation erwarten wir im zeitabhängigen Problem.

III. Anwendung der TDTF-Theorie auf atomare Streuprozesse

III.1 Die numerische Behandlung der TDTF-Gleichungen

In diesem Abschnitt wird eine Methode entwickelt, die es gestattet, die TDTF-Gleichungen (2.1) für Proton-Atom-Stöße bzw. analoge Situationen zu lösen. Der allgemeinere Fall der Atom-Atom- und Ion-Atom-Stöße dürfte sich bei erhöhtem rechentechnischem Aufwand in analoger Weise behandeln lassen.

Für partielle Differentialgleichungen der Komplexität wie (2.1) bzw. (2.38) gibt es in der numerischen Mathematik keine Standardverfahren, die ohne Vorbehalt verwendet werden könnten⁴¹. Es gibt jedoch eine Reihe von Methoden, die speziell für die numerische Hydrodynamik entwickelt wurden, die eventuell zur Lösung unserer Gleichungen geeignet sind⁴². Die meisten dieser Methoden beruhen auf einer mehr oder minder geschickten Ersetzung der Gradienten und der zeitlichen Ableitungen durch endliche Differenzen.

In den letzten Jahren sind auch dazu alternative Methoden entwickelt worden, wie z.B. die Darstellung der Funktionen durch Polynome, Splines bzw. Basisfunktionen, oder aber Methoden, die zum Variationsprinzip zurückkehren (finite Element-Methoden). Sie haben meist den Nachteil, daß sie entweder sehr speziell auf Probleme zugeschnitten sind, oder aber auf ein so kompliziertes Problem wie (2.1) nicht übertragen werden können. Deshalb werden wir auf diese Verfahren nicht näher eingehen, obwohl ihnen in der Literatur für die Zukunft mehr Erfolg eingeräumt wird, als den herkömmlichen Differenzenverfahren⁴³.

Bei den Differenzenverfahren kommt es zunächst einmal darauf an, die in den Gleichungen auftretenden örtlichen Ableitungen möglichst genau zu approximieren. Dafür gibt es bei einem Anfangs-Randwertproblem wie (2.1) aber zwei Kriterien.

Zum einen hat man mit den auch bei Randwertproblemen auftretenden Diskretisierungsfehlern zu kämpfen. Man ist daher geneigt, Differenzenapproximationen zu verwenden, die einen Fehler mit möglichst hoher Ordnung in der räum-

lichen Schrittweite h besitzen. Die Schrittweite h läßt sich im Gegensatz zu räumlich eindimensionalen Problemen nämlich nicht beliebig verkleinern, da der Aufwand bei zwei bzw. drei Raumdimensionen quadratisch bzw. kubisch wächst.

Zum anderen kommen durch das Anfangswertproblem erhebliche Stabilitätsprobleme hinzu. Die durch die Differenzenapproximationen gemachten Fehler pflanzen sich bei der zeitlichen Integration der Gleichungen fort und gehen dann wieder in die Berechnung der räumlichen Ableitungen im Zeitschritt $t+\Delta t$ ein. Die Anforderungen, die an das gesamte numerische Verfahren (nicht nur an die Zeitintegration) zu stellen sind, müssen Stabilitätskriterien beinhalten, d.h. es muß gewährleistet sein, daß einmal gemachte numerische Fehler im Lauf der Zeit abklingen.

Da die Euler-Gleichung in (2.1) eine Integro-Differentialgleichung darstellt, führen wir das elektronische Gesamtpotential V_e ein, für das die Poisson-Gleichung gilt. Damit erhalten wir insgesamt drei zu lösende Gleichungen:

$$\dot{\rho}(\underline{r},t) = -\nabla \cdot (\rho(\underline{r},t) \nabla \chi(\underline{r},t))$$

$$\dot{\chi}(\underline{r},t) = -\frac{1}{2} (\nabla \chi(\underline{r},t))^2 - \frac{5}{3} c_1 \rho(\underline{r},t)^{2/3} - u(\underline{r},t) - V_e(\underline{r},t)$$

(3.1)

$$\Delta V_e(\underline{r},t) = 4\pi \rho(\underline{r},t)$$

$U(\underline{r},t)$ steht hier für das Coulomb-Potential des Atomkerns sowie der streuenden Ladung.

Die TDTF-Gleichungen (3.1) zerfallen damit in zwei technisch recht aufwendige Probleme:

- (a) numerische Integration des hyperbolischen Anfangs-Randwertproblems für $\rho(\underline{r},t)$ und $\chi(\underline{r},t)$

- (b) numerische Lösung der Poisson-Gleichung in jedem Zeitschritt.

Zu Punkt (b) gibt es in der Literatur eine Vielzahl von Möglichkeiten, von denen einige in der TDHF-Literatur diskutiert wurden. Die Verfahren wurden dort auch unter den für uns wesentlichen Gesichtspunkten ausgewählt.

Die direkte numerische Integration der formalen Lösung der Poisson-Gleichung, von der wir in Gl. (2.1) eigentlich ausgegangen waren, entfällt als Lösungsmethode, da der Aufwand für die Berechnung des Integrals zu groß ist. Aufgrund der Singularität des Integranden für $\underline{r}$ gegen $\underline{r}'$ müsste das Integral für jeden Punkt $\underline{r}$ in entsprechenden Kugelkoordinaten ausgeführt werden.

Als schnelle Lösungsverfahren bieten sich an:

- (1) die Methode der schnellen Fourier-Transformationen (FFT)
- (2) iterative Methoden
- (3) eventuell die Multipolentwicklung.

Für die Lösung der TDTF-Gleichungen wurden die Verfahren (1) und (2) von uns getestet.

Bei der FFT-Methode wird ausgenutzt, daß das Potential aus der Dichte im wesentlichen durch eine Fourier-Transformation in den Impulsraum $\hat{F}$ und die zugehörige inverse Transformation $\hat{F}^{-1}$ gewonnen werden kann:

$$V(\underline{r}) = 4\pi \hat{F}^{-1} \left[\frac{1}{k^2} \hat{F} [\rho(\underline{r})] \right] . \quad (3.2)$$

Interessant wird die Lösung von (3.2) nur deshalb, da in äquidistanten kartesischen Koordinaten Fourier-Transformationen approximativ (!) durch einfache Algorithmen ausgeführt werden können, die auf die binäre Darstellung der Zahlen angewandt werden. Diese numerische Lösung der exakt gültigen Beziehung (3.2) ist in bezug auf die Rechenzeit fast allen direkten Lösungsverfahren für die Poisson-Gleichung weit überlegen.

Bei der Anwendung dieser Methode auf unsere atomphysikalische Situation stellten wir allerdings die folgende

Schwierigkeit fest. Mit der Vorgabe einer Schrittweite Δx im Ortsraum wird automatisch auch die Schrittweite Δk im Impulsraum festgelegt:

$$\Delta k = \frac{2\pi}{N \cdot \Delta x} \quad ; \quad (3.3)$$

$$x_j = j \Delta x \quad , \quad k_j = j \Delta k \quad , \quad j = 0, 1, 2, \dots, N-1.$$

Das hat zur Folge, daß wir die Schrittweite Δx nicht beliebig verkleinern können, was zur numerischen Behandlung des Anfangs-Randwertproblems (3.1) benötigt wird. Um aber zeitraubende Interpolationen im mehrdimensionalen Raumgitter zu vermeiden, ist es angebracht, die drei Gleichungen (3.1) auf einem einheitlichen Gitter zu lösen.

Vernünftige Lösungen der Poisson-Gleichung mit der FFT-Methode für atomphysikalische Dichten konnten nur mit Schrittweiten der Größenordnung $\Delta x \approx 0.5$ a.u. erreicht werden. Da eine solche Schrittweite zur Lösung der TDTF-Gleichungen unvertretbar groß ist, scheidet diese Methode zur Lösung der Poisson-Gleichung aus.

Die bereits erwähnten iterativen Methoden (2) stellen Verfahren zur direkten numerischen Behandlung der Poisson-Gleichung bzw. des entsprechenden Variationsprinzips dar⁴⁴, sodaß sie in der Lage sein sollten, auf demselben Gitter zu arbeiten, auf dem die TDTF-Gleichungen integriert werden. Iterative Verfahren benötigen eine Start-Lösung. Von deren Qualität hängt die Anzahl der Iterationen ab, die benötigt werden, um zu einer Lösung zu gelangen, deren Fehlernorm einen vorgegebenen kleinen Wert unterschreitet. Die Endlösung ist dann lediglich mit einem relativ gut kontrollierbaren Diskretisierungsfehler behaftet. Eine besondere Rolle spielen hier Gradientenverfahren, die in den meisten Situationen schneller gegen die Lösung konvergieren, da sie gezielt auf sie zugehen^{45,46}.

Obwohl der Aufwand dieser Verfahren normalerweise wesentlich über dem der Methode (1) liegt, bieten sie sich für Gleichungen des Typs (3.1) und auch TDHF-Gleichungen förmlich an: im Zeitschritt $t + \Delta t$ stellt das Potential aus dem vorhergehenden Zeitschritt $V(\underline{r}, t)$ eine ideale

Startlösung dar, von der aus nur wenige Iterationen zum Auffinden von $V(\underline{r}, t + \Delta t)$ notwendig sind.

Ein Nachteil solcher Methoden besteht in der Tatsache, daß sie Einschränkungen bezüglich des räumlichen Gitters machen. Es muß sichergestellt sein, daß die vorgenommene Diskretisierung der "Eigenschaft A" genügt⁴⁴⁻⁴⁶. Dies hat zur Folge, daß wir die Gl. (3.1) auf einem äquidistanten Gitter lösen.

Nachdem wir das Problem der Poisson-Gleichung gelöst haben, kehren wir zu dem eigentlichen Problem der TDTF-Gleichungen (a) zurück. Für die Behandlung von Ladungs-Atom-Stößen erweist sich die folgende Zerlegung der elektronischen Dichte als sinnvoll:

$$\rho(\underline{r}, t) = \rho^{\text{TF}}(\underline{r}) + \rho_d(\underline{r}, t), \quad (3.4)$$

wobei $\rho^{\text{TF}}(\underline{r})$ die Dichte des ruhenden stationären TF-Atomes ist. Diese Zerlegung nehmen wir vor, um nach Einsetzen einer sehr genauen analytischen Approximation von $\rho^{\text{TF}}(\underline{r})$ möglichst viele Größen in (3.1) analytisch berechnen zu können.

Die direkte numerische Integration der Gleichungen (3.1) stellte sich als technisch sehr schwierig heraus. Vor allem die nichtlineare Euler-Gleichung führt zu erheblichen numerischen Instabilitäten. Um auf Erfahrungen aus der numerischen Hydrodynamik zurückgreifen zu können, schreiben wir die Euler-Gleichung in eine Gleichung für die Stromdichte um. Wir erhalten dann als zu lösende Gleichungen:

$$\begin{aligned} \dot{\rho}_d(\underline{r}, t) &= -\nabla \cdot \underline{j}(\underline{r}, t) \\ \dot{\underline{j}}(\underline{r}, t) &= \frac{\dot{\rho}_d}{\rho} \underline{j}(\underline{r}, t) - \rho(\underline{r}, t) \nabla \left\{ \frac{\underline{j}^2}{2\rho^2} + \frac{5}{3} c_1 \rho^{2/3} \right. \\ &\quad \left. - V^{\text{TF}}(\underline{r}) + V_d(\underline{r}, t) - \frac{\underline{z}_L}{r_L(t)} \right\} \end{aligned} \quad (3.5)$$

$$\Delta V_d(\underline{r}, t) = 4\pi \rho_d(\underline{r}, t).$$

$r_L(t)$ ist der Abstand des Gitterpunktes $\underline{r}$ von der ankommenden Ladung Z_L . Das stationäre TF-Atom beschreiben wir mit der Parametrisierung von E. Groß^{27,28}:

$$\rho^{\text{TF}}(r) = \frac{Z}{4\pi r} \frac{d^2}{dr^2} \phi(r) \quad , \quad V^{\text{TF}}(r) = \frac{Z \cdot \phi(r)}{r} \quad ;$$

$$\phi(x) = (1 + a_1 x + a_2 x^{3/2} + a_3 x^2 + a_4 x^3)^{-1} \quad , \quad (3.6)$$

$$x = \frac{r}{\mu} \quad , \quad \mu = \frac{1}{4} \left(\frac{9\pi^2}{2Z} \right)^{1/3} \quad ;$$

$$(a_1, \dots, a_4) = (1.4712, -0.4973, 0.3875, 0.002102).$$

Die Anfangsbedingungen für die Gl. (3.5), die wir unter Vorgabe einer klassischen Bahn für die streuende Ladung lösen, lauten einfach:

$$\rho_d(r, t=0) = 0 \quad , \quad \underline{j}(r, t=0) = 0 \quad . \quad (3.7)$$

Die Randbedingungen an (3.5)

$$\rho(r \rightarrow \infty, t) \rightarrow 0 \quad , \quad \underline{j}(r \rightarrow \infty, t) \rightarrow 0 \quad (3.8)$$

reichen für die numerische Lösung auf einem endlichen Gitter nicht aus. Wir werden deshalb zusätzliche Randbedingungen auf dem Rand des Gebietes, in dem wir (3.5) lösen, fordern müssen.

Der entscheidende Schritt besteht in der Wahl eines Gitters, in dem sich die verschiedenen in den Gleichungen (3.5) auftretenden Gradienten möglichst günstig darstellen lassen. Um den numerischen Aufwand unter Kontrolle zu halten, beschränken wir uns zunächst auf die Berücksichtigung von nur zwei Raumdimensionen. Dies ist für zentrale Stöße exakt möglich, wenn wir zu Zylinderkoordinaten (r, z, ϕ) übergehen. Aufgrund der Symmetrie der Wechselwirkung in $\frac{\delta E}{\delta \rho}$ können wir davon ausgehen, daß alle Größen in (3.5) ϕ -unabhängig werden, sobald wir die internukle-

are Verbindungslinie als z -Achse wählen. Für dezentrale Stöße werden wir diese Symmetrie um die internukleare Achse in Form einer Näherung annehmen. Diese Näherung entspricht der Vernachlässigung der Rotationskopplung in der Vielteilchen-SGL (1.3). Auf die Frage der Rechtfertigung einer solchen Näherung werden wir später zurückkommen.

Der Aufbau des numerischen Gitters geht von der Vorstellung einer hydrodynamischen Zelle aus. Die Differenzdichte $\rho_d(\underline{r}, t)$ wird in der Mitte einer solchen fiktiven Zelle berechnet, während wir die r -, bzw. z -Komponente der Stromdichte an den Stellen auf dem Rand der Zelle bestimmen, die eine Berechnung der für die Kontinuitätsgleichung notwendigen partiellen Ableitungen $\frac{\partial}{\partial r} j_r$ und $\frac{\partial}{\partial z} j_z$ durch zentrale Differenzen ermöglichen.

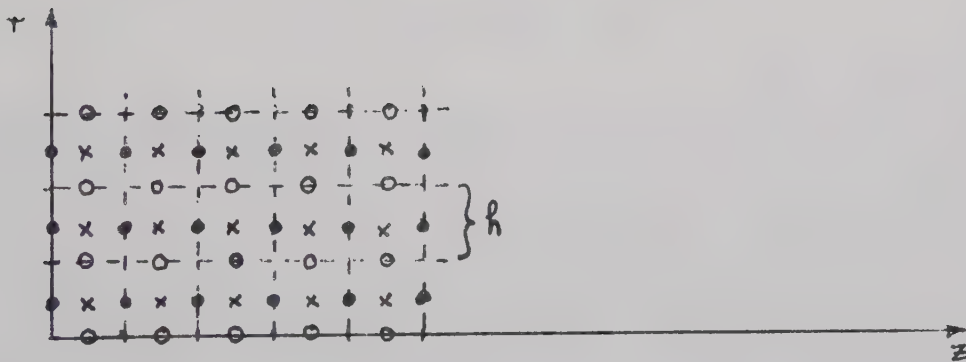


Fig. 3.1 $\times$ Punkte an denen ρ_d berechnet wird
 $\circ$ Punkte an denen j_r berechnet wird
 $\bullet$ Punkte an denen j_z berechnet wird
 $h_{\text{typ.}} = 0.1 \text{ a.u.}$

Durch diese Zellentechnik wird praktisch auf drei äquivalenten gegeneinander versetzten Gittern gearbeitet. Für die Euler-Gleichung ist dieses Gitter nicht optimal, da für die Berechnung von $\nabla(j^2/\rho^2)$ die Stromdichte an Stellen benötigt wird, an denen sie nicht berechnet wurde. Dieses Problem wird durch Interpolationen gelöst, um nach wie vor zentrale Differenzen mit der Schrittweite h zu benutzen.

Das Gitter, auf dem die Dichte berechnet wird

$$r_j = (j-1/2) \cdot h, \quad z_i = i \cdot h - z_0, \quad (3.9)$$

läßt die Lösung der Poisson-Gleichung mit einem konjugierten Gradientenverfahren zu¹⁵.

Ein endliches äquidistantes Gitter wirft selbstverständlich eine Reihe von Problemen auf, da die Elektronendichten neutraler Atome bei weitem nicht so gut lokalisierbar sind, wie z.B. die Dichten in der Kernphysik. Das Raumgitter (3.9) wirft zusätzlich noch die Schwierigkeit auf, daß die Kerne selbst nicht darin enthalten sind, d.h., daß die Teile der Elektronendichte, die sich in Kernnähe und auch in unmittelbarer Nähe der ankommenden Ladung befinden, nicht aufgelöst werden können. Abhilfe schaffen können hier entweder Raumgitter, die auf beide Ladungen zentriert sind, und eine nicht-äquidistante Stützpunktverteilung besitzen, oder aber Lösungsmethoden, die nicht mit endlichen Differenzen arbeiten.

Für unser Ziel, die Berechnung von Einteilchenpotentialen nach der Vorschrift (2.68), sollten diese Schwierigkeiten keine bedeutende Rolle spielen. Zu Hilfe kommt uns an dieser Stelle die vorgenommene Aufspaltung der Dichte (3.4), durch die auch an Stellen außerhalb des Gitters Aussagen über die Teilchendichte gemacht werden. In Kernnähe wird die Gesamtdichte $\rho(\underline{r}, t)$ während des Stoßes kaum von der atomaren Dichte abweichen, da dieser Teil so stark gebunden ist, daß er von der gesamten Störung nicht beeinflußt wird. Eine Berücksichtigung der ohnehin fragwürdigen TF-Asymptotik ist für (2.68) nicht notwendig. Erst bei Berücksichtigung von Austausch und Inhomogenitätskorrektur im Energiefunktional (TFDW, s.Gl.(2.38)) wird es überhaupt sinnvoll, nach einem Verfahren zu suchen, das die zeitliche Entwicklung der Dichte auch in Kernnähe und Asymptotik beschreibt.

Zur Berechnung der örtlichen Ableitungen auf dem Rand des Gitters benötigen wir weitere Aussagen. Die allgemeingültigen Randbedingungen (3.8) werden durch die Zerlegung

(3.4) automatisch erfüllt. Damit auf dem Rand des Gitters die Gesamtdichte $\rho(\underline{r}, t)$ stetig in die atomare Dichte $\rho^{TF}(\underline{r})$ übergeht, ist es sinnvoll zu verlangen, daß auf dem Rand $\underline{r} = \underline{r}_S$ gilt:

$$\rho_d(\underline{r}_S, t) = 0, \quad j(\underline{r}_S, t) = 0. \quad (3.10)$$

Eine solche Forderung beinhaltet, daß das Raumgitter gegen Dichtefluß nach innen und außen abgeschlossen ist. Diese Wahl ist schon allein als Test für die Erfüllung der Kontinuitätsgleichung durch das Programm sinnvoll.

Aus Experimenten zur Streuung geladener Teilchen ist aber bekannt, daß bei mittleren Stoßenergien Ionisationsquerschnitte und bei niedrigen Stoßenergien Elektron-Transfer-Querschnitte nicht unbedeutend sind^{47,48}. In dem von uns gewählten Gitter besteht die Möglichkeit, den Rand für Dichtefluß durchlässig zu machen, indem verlangt wird:

$$\frac{\partial}{\partial n} j_n(\underline{r}_S, t) = 0. \quad (3.11)$$

Dieser Randbedingung liegt die Vorstellung zugrunde, daß die Teile der Dichte, die an den Rand des Gitters stoßen, so weit von den Potentialzentren entfernt sind, daß sie praktisch nicht mehr beschleunigt werden.

In der Anwendung werden wir die Randbedingungen (3.10) und (3.11) auch kombinieren, indem wir z.B. Fluß nur durch die Oberfläche des Gitters zulassen, durch die die streuende Ladung ein- und ausläuft.

Für die zeitliche Integration der TDTF-Gleichungen (3.5) gibt es verschiedene Möglichkeiten, die alle Übertragungen aus dem Gebiet der gewöhnlichen Anfangswertprobleme darstellen. Sei $\underline{f} = (\rho_d(r, z, t), j_r(r, z, t), j_z(r, z, t))$.

Das einfachste Schema erhalten wir durch Ersetzung der zeitlichen Ableitung der f_i durch Vorwärts-Differenzen

$$\dot{f}_i(t) = \frac{f_i(t+\Delta t) - f_i(t)}{\Delta t}. \quad (3.12)$$

Es folgt daraus nämlich ein expliziter Algorithmus zur Integration des Anfangswertproblems:

$$f_i(t + \Delta t) = f_i(t) + \Delta t \dot{f}_i(t). \quad (3.13)$$

Dieser Algorithmus ist zwar sehr einfach zu handhaben, doch führt er für größere Schrittweiten Δt zu numerischen Problemen, da die Fehler sich systematisch häufen. Ersetzen wir (3.12) durch zentrale Differenzen, so erhalten wir anstelle von (3.13) ein implizites Schema, das nicht nach $f_i(t + \Delta t)$ aufgelöst werden kann. Dieses wird - abgesehen von Stabilitätsbetrachtungen - erheblich genauer und erfolgsversprechender sein, als (3.13), doch ist zur Auflösung eines solchen Schemas in jedem Zeitschritt ein lineares Gleichungssystem zu lösen. Einen Kompromiß stellen sogenannte explizit-implizite bzw. Prädiktor-Korrektor-Algorithmen dar⁴¹.

Mit Hilfe von (3.13) werden vorläufige Werte $f_i^P(t + \Delta t)$ berechnet. Setzt man diese Werte in die Diskretisierung der Gl. (3.5) ein, so erhält man $\dot{f}_i^P(t + \Delta t)$ und berechnet die korrigierten Werte $f_i^C(t + \Delta t)$ durch Mittelung:

$$f_i^C(t + \Delta t) = f_i(t) + \frac{1}{2} \Delta t (\dot{f}_i(t) + \dot{f}_i^P(t + \Delta t)). \quad (3.14)$$

Durch das Zwei-Schritt-Schema (3.13/3.14) wird somit versucht, die Situation des impliziten Algorithmus zu simulieren. Analog lassen sich auch Prädiktor-Korrektor-Verfahren mit höherer Ordnung in Δt gewinnen, indem die Integration (3.13) bzw. (3.14) über mehrere Punkte in der Zeit ausgedehnt wird. Runge-Kutta-Verfahren⁴⁹ können analog übertragen werden.

Die Kombination eines der möglichen Zeitintegrationsverfahren mit der vorgestellten Methode zur Berechnung der Gradienten mit Hilfe von zentralen Differenzen zweiter Ordnung stellen zusammen mit dem konjugierten Gradientenverfahren eine Lösungsmethode für die Gleichungen (3.5) dar. An dieser Stelle müßte eine Stabilitätsanalyse durchgeführt werden. Da dies wegen der Komplexität der Gl.(3.5) eine

schwierig zu bewältigende Aufgabe der numerischen Mathematik zu sein scheint, wollen wir uns damit begnügen, einige Tests auszuführen. Dazu wählen wir ein einfaches Beispiel, nämlich den zeitabhängigen Stark-Effekt an TF-Atomen.

Bei Pilotrechnungen an diesem Beispiel hat sich ergeben, daß die Ergebnisse bei allen Verfahren von der Zeitschrittweite Δt praktisch unabhängig waren, abgesehen davon, daß bei zu groß gewählter Schrittweite $\Delta t > \Delta t_{\text{crit}}$ sich an bestimmten Stellen - vor allem in der Nähe des Atomkerns - Instabilitäten in der Dichte bildeten. Diese Instabilitäten wurden dann verstärkt, bis das Programm zum Abbruch kam. Um eventuell doch mit Schrittweiten $\Delta t > \Delta t_{\text{crit}}$ arbeiten zu können, untersuchten wir noch die Anwendbarkeit einer Methode, die auf P.D. Lax zurückgeht⁵⁰. Sie wurde ursprünglich entwickelt, um hydrodynamische Probleme mit diskontinuierlichen Anfangsbedingungen behandeln zu können. Wir führen die künstliche (pseudo-) Viskosität ein, um die durch numerische Fehler auftretenden Unstetigkeiten zu dämpfen.

Die ursprünglichen Gleichungen (3.5)

$$\dot{f}_i = F_i [f_1, f_2, f_3] \quad (3.15)$$

ersetzen wir durch

$$\dot{f}_i = F_i [f_1, f_2, f_3] + \sigma \Delta f_i, \quad (3.16)$$

wobei der Laplace-Operator durch eine entsprechende Differenzenapproximation ersetzt wird. σ ist die Konstante der Pseudoviskosität und muß so klein wie möglich gewählt werden, um die Lösung der Gleichungen (3.15) nicht zu verfälschen. Die Gegenüberstellung der verschiedenen Methoden erfolgt im nächsten Abschnitt.

Der Fall der Atom-Atom- bzw. Ion-Atom-Streuung (2.61) kann analog zu dem hier diskutierten Vorgehen behandelt werden. Dazu gehen wir in (2.61) über in zwei Koordinatensysteme, die sich jeweils mit dem Atom A bzw. B mitbewegen.

Dann ist eine Zerlegung der Gesamtdichten ρ_A und ρ_B analog zu (3.4) möglich. Für das Potential der beiden Differenzdichten gilt das Superpositionsprinzip, sodaß die Poisson-Gleichungen getrennt gelöst werden können. Für die Berechnung der Variation des Energiefunktional $\frac{\delta E}{\delta \rho}$ sind dann allerdings Interpolationen zwischen den beiden Gittern notwendig.

Es stellt sich jetzt noch die Frage, ob eine Implementierung der Gradientenkorrekturen im Energiefunktional, d.h. eine Lösung von (2.38), nicht doch möglich ist. Für das von uns gewählte Gitter (Fig. 3.1) ist dies aber sehr schwierig, da sich Interpolationen der Dichte nicht vermeiden lassen. Die Berechnung von Gradienten dritter Ordnung auf einem groben Gitter erscheint uns ohnehin fragwürdig.

Deshalb schlagen wir für die Lösung der TDTFDW-Gleichungen (2.38) einen anderen Weg vor. Dieser Weg läßt sich allerdings nur dann einschlagen, wenn für den Vorfaktor der Inhomogenitätskorrektur der von Weizsäcker vorgeschlagene Wert $\lambda = 1$ angenommen wird, und nicht der in Gl.(2.38) verwendete aus der Gradientenentwicklung folgende Wert $\lambda = 1/9$.²⁷

Die TDTFDW-Gleichungen

$$\dot{\rho} = -\nabla \cdot (\rho \nabla \chi)$$

$$\dot{\chi} = -\frac{1}{2}(\nabla \chi)^2 - \frac{5}{3}c_1 \rho^{2/3} - W(r,t) + \frac{4}{3}c_2 \rho^{1/3} + \frac{1}{2} \frac{\Delta \sqrt{\rho}}{\sqrt{\rho}} \quad (3.17)$$

lassen sich dann mit Hilfe von

$$\psi(r,t) = \sqrt{\rho} e^{i\chi}$$

in Umkehrung der Schritte (2.2) bis (2.6) in eine nicht-lineare "Schrödingergleichung" umschreiben

$$i \dot{\psi}(\underline{r}, t) = \left[-\frac{1}{2} \Delta + W(\underline{r}, \rho(\underline{r}), t) + \frac{5}{3} c_1 \rho^{2/3} - \frac{4}{3} c_2 \rho^{1/3} \right] \psi(\underline{r}, t),$$

$$\rho(\underline{r}, t) = \psi^*(\underline{r}, t) \psi(\underline{r}, t).$$

(3.18)

Die Lösung dieser Gleichung bezüglich Real- und Imaginärteil von $\psi(\underline{r}, t)$ - und nicht bezüglich Betrag und Phase (3.17)- kann vermutlich unter Verwendung der Technologie zur numerischen Lösung von TDHF-Gleichungen einfacher gewonnen werden. Dies gilt vor allem für kernphysikalische Probleme, für die die Inhomogenitätskorrekturen eine vernünftige Beschreibung des Kerns mit TF-Methoden überhaupt erst ermöglichen. Für atomare Streuprobleme dürfte (3.18) besonders interessant werden für sehr langsame Stöße, bei denen die Zerlegung (3.4) ihre Vorteile verliert.

Vor allem aber die vollständige Berücksichtigung von drei Raumdimensionen sollte in (3.18) weniger zusätzlichen Aufwand bedeuten, als in den Gl. (3.5).

III.2 Test der TDTF-Lösungsprogramme

In diesem Abschnitt werden die verschiedenen Varianten unseres Lösungsschemas für die Gleichungen (3.5) verglichen. Da uns keine nicht-triviale exakte Lösung der Gleichungen bekannt ist, ist ein exakter numerischer Test des Programms nicht möglich. Auch gibt es keine früheren Lösungsversuche für die Gl. (3.5) für so allgemeine Situationen, wie sie uns interessieren, die zum Vergleich herangezogen werden könnten.

Deshalb müssen wir uns darauf beschränken, die Programmvarianten an Hand eines einfachen physikalischen Beispiels gegeneinander und gegen Schrittweitenänderungen zu testen. Als Test-Beispiel wählen wir den zeitabhängigen Stark-Effekt, d.h. wir betrachten zur Zeit $t=0$ ein ruhendes stationäres TF-Atom und schalten parallel zur z-Achse ein konstantes homogenes elektrisches Feld ein. Durch Angabe der z-Komponente des Dipol-Momentes stellen wir die zeitliche Adaption bzw. Polarisierung der Elektronenhülle an die neue Situation dar.

Dieses Test-Beispiel ist ein weniger kritisches Problem als die Störung des Atoms durch eine sich bewegende Ladung. Dennoch läßt sich bereits anhand dieses Beispiels erkennen, auf welcher Zeitskala sich Relaxationsprozesse in der Viel-elektronen-TDTF-Dichte abspielen. Eine experimentelle Untersuchung des zeitabhängigen Stark-Effektes ist uns nicht bekannt. Die durchgeführten Experimente über Polarisierbarkeiten von Gasen in äußeren elektrischen Feldern sprechen ausschließlich Situationen an, in denen die Atome den Endwert ihrer Polarisierbarkeit bereits erreicht haben⁵⁹.

Zu den Absolutwerten der hier angegebenen Dipolmomente ist zu sagen, daß sie nicht exakt stimmen, da das zur Lösung der TDTF-Gleichungen verwendete Gitter für die richtige Berechnung von Momenten zu klein ist. Dies soll hier aber keine Rolle spielen, zumal im TF-Modell berechnete statische Polarisierbarkeiten durch die falsche Asymptotik der TF-Dichten in der Regel ohnehin zu groß werden³².

Die Berechnung der räumlichen Ableitungen erfolgt in allen Varianten des Programms auf dieselbe sehr genaue Weise, die in Fig. 3.1 erläutert wurde. Aufgrund der Aufspaltung (3.4) und der verwendeten Parametrisierung (3.6) ist es möglich, einen Teil der Gradienten in der Euler-Gleichung analytisch, d.h. exakt zu berechnen. Wir verzichten bei den Tests daher auf eine Variation der räumlichen Schrittweite ($h = 0.1$ a.u.), zumal eine wesentliche Verkleinerung von h unter Beibehaltung desselben räumlichen Bereichs, was zum Vergleich nötig wäre, einen erheblichen Mehraufwand bedeutet.

Die Verfahren unterscheiden sich damit lediglich in der Behandlung des Anfangswertproblems. Es wird verglichen

- (a) die explizite Integration (3.13)
- (b) das explizit-implizite Schema (3.13/3.14)
- (c) das Schema (b) mit Pseudoviskosität (3.16)
- (d) ein Runge-Kutta-Verfahren (3.19)⁴⁹.

Dabei muß zunächst festgestellt werden, bei welchen Schrittweiten Δt die Methoden überhaupt arbeiten, und ob sie für verschiedene Δt unterschiedliche Resultate liefern.

Ergebnis dieser Untersuchung ist, daß es für alle vier Verfahren kritische Schrittweiten Δt_{crit} gibt, sodaß die Lösungen der Gleichungen bei einer Wahl von $\Delta t > \Delta t_{\text{crit}}$ sehr schnell instabil werden. Alle Verfahren ergaben bei Schrittweitenänderungen von Δt konsistente Ergebnisse, die berechneten Dipolmomente wichen zu allen Zeiten t beim jeweiligen Verfahren um weniger als 0.5% voneinander ab.

Deshalb ist es sinnvoll, für jedes Verfahren eine optimale Schrittweite Δt_{opt} anzugeben, die gerade unterhalb von Δt_{crit} liegt und bei minimalem Rechenaufwand für das jeweilige Verfahren eine stabile Lösung garantiert. Um den Aufwand der Verfahren zu vergleichen, wird ein Kostenfaktor k angegeben, der als verbrauchte CPU-Zeit in Sekunden (auf der Anlage IBM 3033) pro physikalische Zeit t in atomaren Einheiten berechnet wird.

Falls für den Fall der Proton-Atom-Streuung dieselben Schrittweisen Verwendung finden können, gibt der Faktor k auch an, mit welchem Aufwand an Rechenzeit bei einem solchen Stoß zu rechnen ist. Nehmen wir für einen Stoß eine typische Wechselwirkungslänge (Gesamtstrecke, die das Proton in der Nähe des Atoms durchläuft, auf der wesentliche Änderungen der atomaren Dichte erwartet werden) von zehn atomaren Einheiten an, so dauert ein Stoß mit einer Proton-Energie von $E_p = 25 \text{ keV}$ ($v = 1 \text{ a.u.}$) zehn atomare Zeiteinheiten, einer mit $E_p = 2.5 \text{ MeV}$ ($v = 10 \text{ a.u.}$) eine atomare Zeiteinheit.

Der numerische Aufwand wird sich allerdings noch erhöhen, da die Deformationen der atomaren Dichte beim Proton-Atom-Stoß komplizierter werden, als bei dem Test-Beispiel, was wesentlich mehr Iterationen pro Zeitschritt im Poisson-Lösungsprogramm verursacht.

Die explizite Integration (Methode a) lieferte stabile Ergebnisse für $\Delta t = 5 \cdot 10^{-4} \text{ a.u.}$, bis zu einer Zeit $t_{br} = 1.2 \text{ a.u.}$, bei der das Programm die Rechnung aufgrund numerischer Schwierigkeiten abbrach. Die Ursache der numerischen Schwierigkeiten liegt darin, daß an ganz bestimmten Stellen durch den Algorithmus Diskontinuitäten in den Variablen entstehen. Besonders zu achten ist auch auf die Randpunkte des Gitters, falls die Randbedingungen nicht konsistent gewählt worden sind. Die Unstetigkeiten haben für die folgende Berechnung von Gradienten fatale Folgen. Überschreiten sie ein bestimmtes Maß, so können sie in den folgenden Zeitschritten nicht mehr gedämpft werden. Der Zeitpunkt t_{br} , an dem dieses instabile Verhalten eintritt, hängt stark von der Wahl der Schrittweite Δt ab. Es ist bei Wahl eines kleineren Δt auch möglich, mit diesem Verfahren zu größeren Zeiten t zu gelangen, doch ist der Aufwand für die genannte Schrittweite bereits beträchtlich ($k = 600 \text{ sec/a.u.}$). Bemerkenswert ist die Tatsache, daß die Ergebnisse der Rechnungen mit unterschiedlichem Δt bis unmittelbar vor dem Abbruch sich nicht bemerkenswert voneinander unterscheiden.

Bei Methode (b) ist der Aufwand pro Zeitschritt gegenüber (a) fast verdoppelt. Ausgenommen ist hiervon das Poisson-Lösungsprogramm, da das zu $\rho_d^C(\underline{r}, t)$ gehörende Potential sich nur unwesentlich von dem aus $\rho_d^P(\underline{r}, t)$ berechneten unterscheidet, sodaß die Anzahl der Iterationen im Korrektorschritt (3.14) minimal ist. Dafür weist diese Methode aber ein wesentlich verbessertes Stabilitätsverhalten auf und läßt größere Schrittweiten Δt zu. Bei einer Wahl von $\Delta t = 2 \cdot 10^{-3}$ a.u. ergibt sich ein Kostenfaktor von $k = 310$ sec/a.u.. Im Gegensatz zu (a) stellt dieses einfache Prädiktor-Korrektor-Verfahren bereits eine praktikable Lösungsmethode dar.

Der Vergleich der Ergebnisse von (a) und (b) zeigt, daß die Ergebnisse von (a) bis unmittelbar vor dem Abbruch t_{br} von den mit (b) berechneten Resultaten nicht unterschieden werden können. Auch Methode (b) erweist sich als von der Schrittweite Δt unabhängig.

Methode (c) entstand aus dem Wunsch, ein schnelleres und vor allem noch stabileres Verfahren als (b) zu entwickeln. Durch die Wahl einer kleinen Pseudoviskosität $\sigma = 5 \cdot 10^{-2}$ a.u. soll verhindert werden, daß die Struktur der Gleichungen (3.16) gegenüber der von (3.15) wesentlich verändert wird. Die Erhöhung der Stabilität gegenüber Methode (b) wird vor allem im Hinblick auf die zu untersuchende Proton-Atom-Streuung angestrebt, wo die Anwesenheit eines divergenten Potentials in der Nähe des TF-Atoms ein sehr viel schwierigeres Problem als unser Test-Beispiel darstellt. Methode (c) läßt eine Schrittweite von $\Delta t = 5 \cdot 10^{-3}$ a.u. zu, der Kostenfaktor beträgt $k = 120$ sec/a.u., somit eine wesentliche Verbesserung gegenüber Methode (b).

Beim Vergleich der Ergebnisse (Abb. 3.2) stellen wir allerdings für größere Zeiten $t > 1$ a.u. eine bemerkenswerte systematische Abweichung fest, wobei das wesentliche Verhalten des Dipolmomentes jedoch reproduziert wird. Die Anwendbarkeit dieser Methode für langsame Stöße ist damit etwas in Frage gestellt, doch wird sie mit Sicherheit das wesentliche Verhalten der Lösungen beschreiben können. Rechnungen mit verkleinerter Schrittweite ergaben keine unterschiedlichen Resultate.

Methode (d) beinhaltet den aufwendigsten der vorgestellten Algorithmen. In der hier verwendeten Runge-Kutta-Version berechnet sich die zeitliche Entwicklung der Größen (vgl. (3.15)) nach dem Schema⁴⁹:

$$\begin{aligned}
 f_i(t+\Delta t) &= f_i(t) + \frac{\Delta t}{6} (k_0^i + 2k_1^i + 2k_2^i + k_3^i), \\
 k_0^i &= F_i(t, f_i(t)), \\
 k_1^i &= F_i\left(t + \frac{\Delta t}{2}, f_i(t) + \frac{\Delta t}{2} k_0^i\right), \\
 k_2^i &= F_i\left(t + \frac{\Delta t}{2}, f_i(t) + \frac{\Delta t}{2} k_1^i\right), \quad j=1,2,3 \\
 k_3^i &= F_i(t + \Delta t, f_i(t) + \Delta t k_2^i).
 \end{aligned} \tag{3.19}$$

Da in diesem Schema ein Zwischenschritt enthalten ist, sind wiederum erhöhte Schrittweiten möglich. De facto können aber mit $\Delta t = 10^{-2}$ a.u. keine größeren Schrittweiten als in Methode (c) verwendet werden. Die Ergebnisse stimmen für kleine Zeiten mit hoher Genauigkeit mit denen aus den Verfahren (a) und (b) überein, lediglich für größere Zeiten ergeben sich merkbare Abweichungen. Der Kostenfaktor liegt bei $k = 125$ sec/a.u., bezüglich Schrittweitenänderungen gilt dasselbe wie bei (a)-(c).

Mit der Zusammenfassung dieser Ergebnisse in Abb. 3.2 ist gezeigt, daß die Methoden (b) und (d) und mit Einschränkungen auch (c) eine vernünftige Lösung der Gleichungen (3.5) ermöglichen. Eine Alternative zu (d), die eventuell noch schneller wäre, könnte durch Weiterentwicklung von Prädiktor-Korrektor-Verfahren erreicht werden.

Der Vergleich von (a), (b) und (d) läßt die Vermutung zu, der numerische Aufwand der Verfahren würde abnehmen, je höher die Ordnung in Δt ist, da größere Schrittweiten verwendet werden können. Diesem Verhalten sind jedoch nach oben Grenzen gesetzt. In allen Schemata wird die Entwicklung der Größen f_i vom Zeitschritt t nach $t+\Delta t$ (bzw. $t+\Delta t/2$ in (d)) unabhängig voneinander berechnet, obwohl diese

Größen miteinander verkoppelt sind. Zum anderen ist in den Proton-Atom-Stößen die Ursache der Störung der atomaren Dichte ebenfalls zeitabhängig, d.h. die Protonenbewegung muß als kontinuierliche Bewegung in der Zeit berücksichtigt werden. Aus diesen Gründen erscheint ein Übergang zu Methoden, die hinsichtlich der Zeitintegration wesentlich über die diskutierten Verfahren hinausgehen, als wenig sinnvoll.

Bei genauerem Betrachten der in Abb. 3.2 dargestellten Ergebnisse geht hervor, daß die Lösung der TDTF-Gleichungen mit Methode (c) sich von den anderen Lösungen doch in einer Hinsicht unterscheidet. Während die direkten Lösungen der TDTF-Gleichungen nämlich bei $t = 3-4$ a.u. ein deutliches Überschwingen des Dipolmomentes zeigen, nähert sich die Lösung der durch die Pseudoviskosität modifizierten Gleichungen ihrem Endwert asymptotisch von unten.

Um einen genaueren Vergleich der numerischen Lösungen zu ermöglichen, werden in den Abb. 3.3 bis 3.5 Schnitte durch die numerisch berechnete Differenzdichte $\rho_d(\underline{r}, t)$ in Nähe der z-Achse zu verschiedenen Zeiten t dargestellt. Gleichzeitig wird auch die Auswirkung unterschiedlicher Randbedingungen auf die Lösung demonstriert.

Durch die Kreisfläche auf der linken Seite des zylinderförmigen Gitters lassen wir mit der Randbedingung

$$\frac{\partial}{\partial z} j_z(r, z=-z_B, t) = 0$$

einen Durchfluß von Dichte durch den Gitterrand zu. Auf der entsprechenden Randfläche auf der rechten Seite wird durch die Randbedingung

$$\rho_d(r, z=z_B, t) = 0, \quad j_z(r, z=z_B, t) = 0$$

der Durchfluß von Dichte verhindert.

Die Abb. 3.3 zeigt die mit dem Runge-Kutta-Verfahren berechnete Entwicklung der Dichte nach Anlegen eines konstanten elektrischen Feldes von $E_z = -0.02$ a.u.. Die Adaption der Vielelektronendichte an die neue Situation erfolgt nicht gleichmäßig, sondern zuerst in Kernnähe. Diese Stö-

rung der Dichte breitet sich dann in Richtung auf den Atomrand aus. Die Darstellung von ρ_d weist auf den stark oszillatorischen Charakter dieses Prozesses hin.

Anhand der in Abb. 3.3 gezeigten Ergebnisse wird deutlich, daß die im räumlichen Gitter verwendete Schrittweite von $h = 0.1$ a.u. eigentlich noch zu groß ist, um eine sehr genaue Lösung der TDTF-Gleichungen zu ermöglichen. Daß die Integration der Gleichungen mit dieser Schrittweite überhaupt möglich ist, liegt an der für hydrodynamische Probleme äußerst vorteilhaften Zellentechnik.

Die numerischen Lösungen der durch die Pseudoviskosität leicht modifizierten Gleichungen, die in Abb. 3.4 dargestellt sind, weisen ein deutlich glatteres Verhalten auf. Im wesentlichen stellen sie eine starke Mittelung der Ergebnisse aus Abb. 3.3 dar. Dabei werden allerdings auch das ausgeprägte Minimum und Maximum der Differenzdichte, die im Lauf der Zeit von der Kernnähe nach außen wandern, etwas unterdrückt. Dies hat zur Folge, daß die Werte des Dipolmomentes unterhalb der mit den anderen Verfahren berechneten liegen (Abb. 3.2).

Die Abb. 3.5 zeigt schließlich, daß die zeitliche Entwicklung der Dichte bei Anlegen stärkerer Felder ($E_z = -0.1$ a.u.) in ähnlicher Weise erfolgt.

An den Vergleich der Dichten in den Abb. 3.3 und 3.4 schließt sich die Frage an, inwieweit die Einführung der Pseudoviskosität eine tragbare Näherung darstellt. Käme es im Endergebnis auf eine möglichst genaue Berechnung der zeitabhängigen Dichte an, so wäre die Lösungsmethode (c) zu verwerfen. Dies ist aber nicht das eigentliche Ziel. Entsprechend dem in Abschnitt II.4 formulierten Programm soll aus der Dichte $\rho(\underline{r}, t)$ ein effektives Einteilchenpotential nach Gl. (2.68) berechnet werden, mit dem dann die zeitabhängige SGL gelöst wird. In die SGL geht dieses Potential in der Form von Matrixelementen mit den Basisfunktionen ein, d.h. es geht lediglich eine gemittelte Information über das Potential ein. Es ist daher denkbar, daß diese Matrixelemente - ähnlich wie das in Abb. 3.2 angegebene Dipolmoment - bei Verwendung der mit Pseudo-

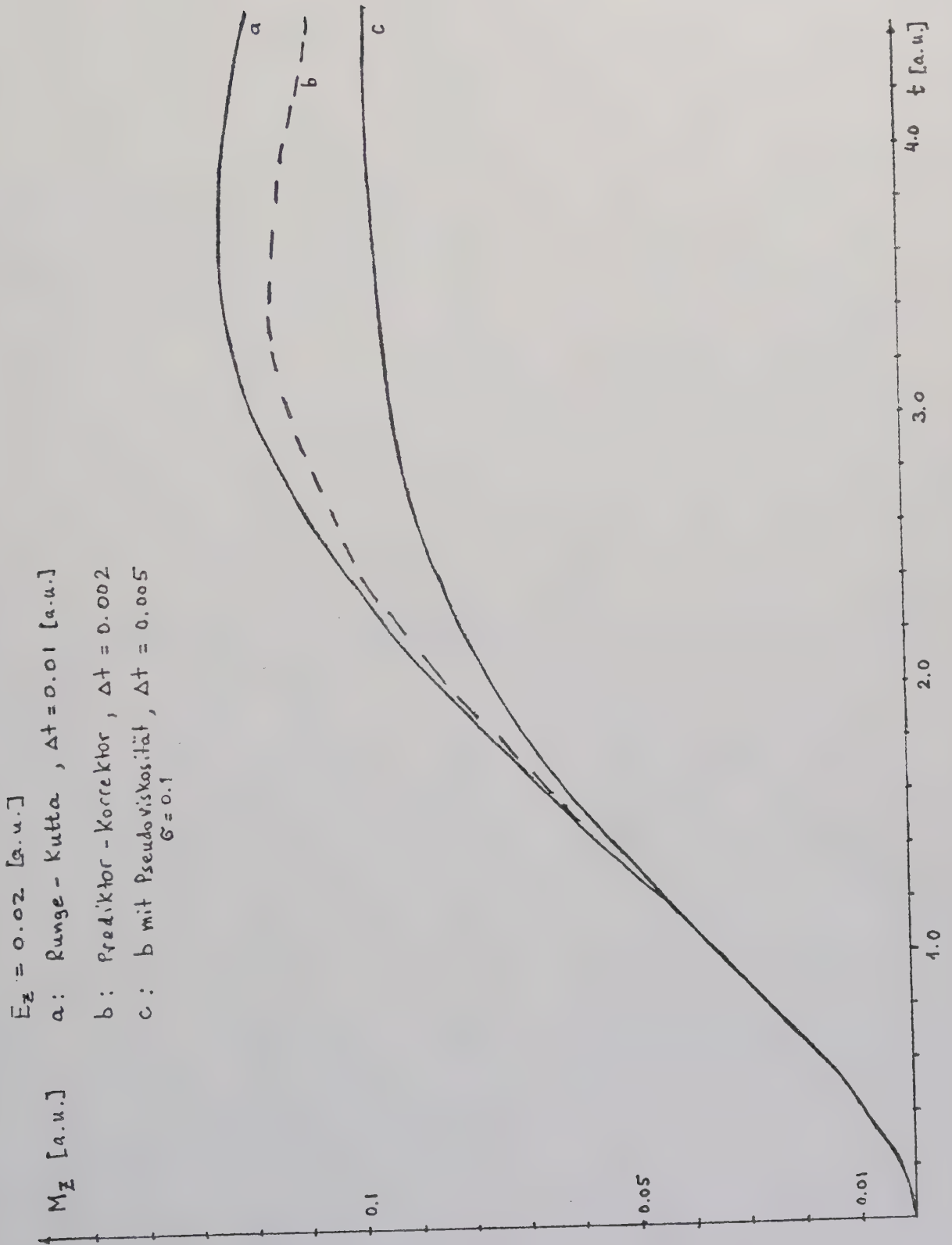


Abb. 3.2 Zeitliche Änderung der z-Komponente des Dipolmomentes eines TF-Atoms im dynamischen Stark-Effekt ($E_z = 0.02$)

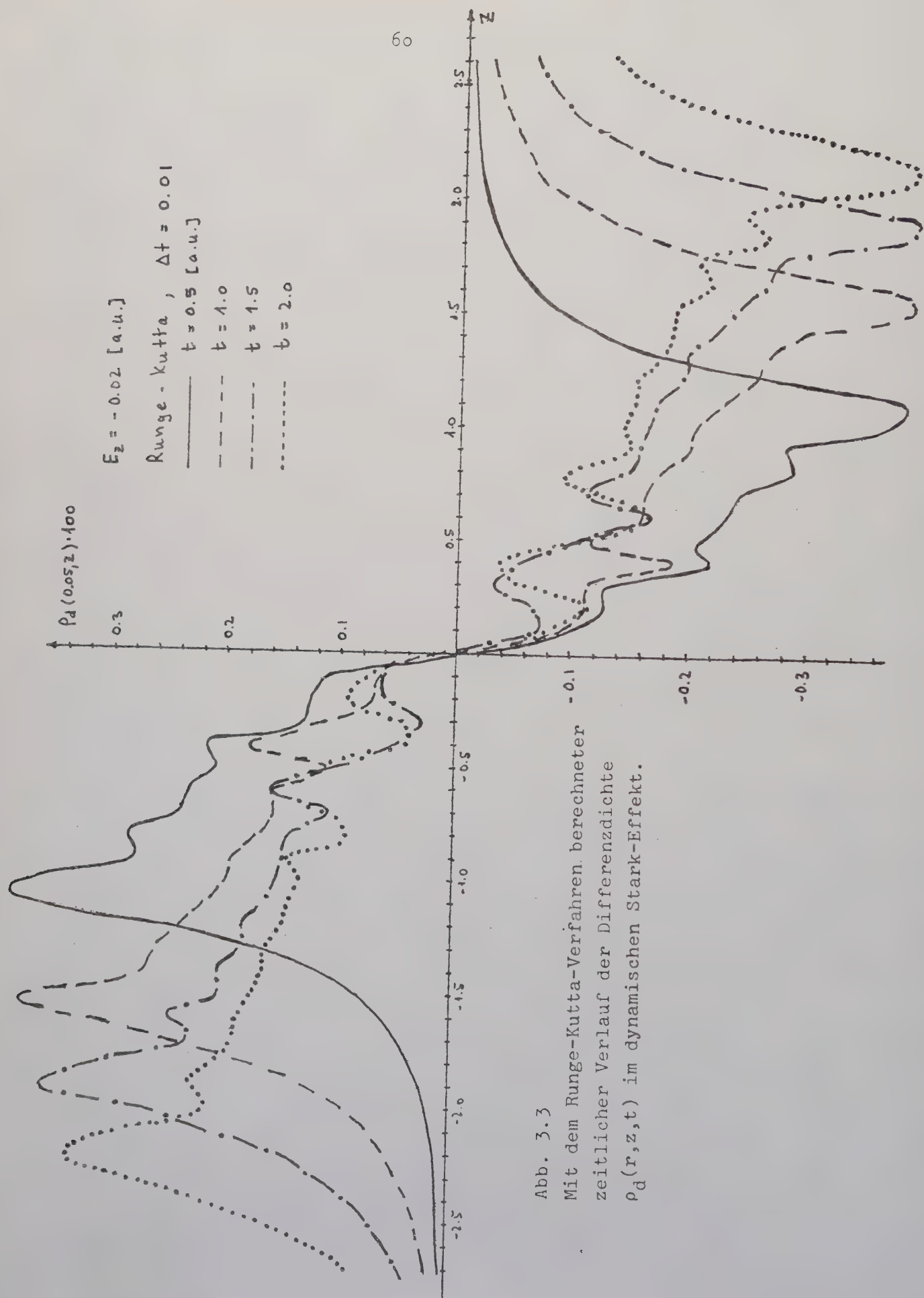
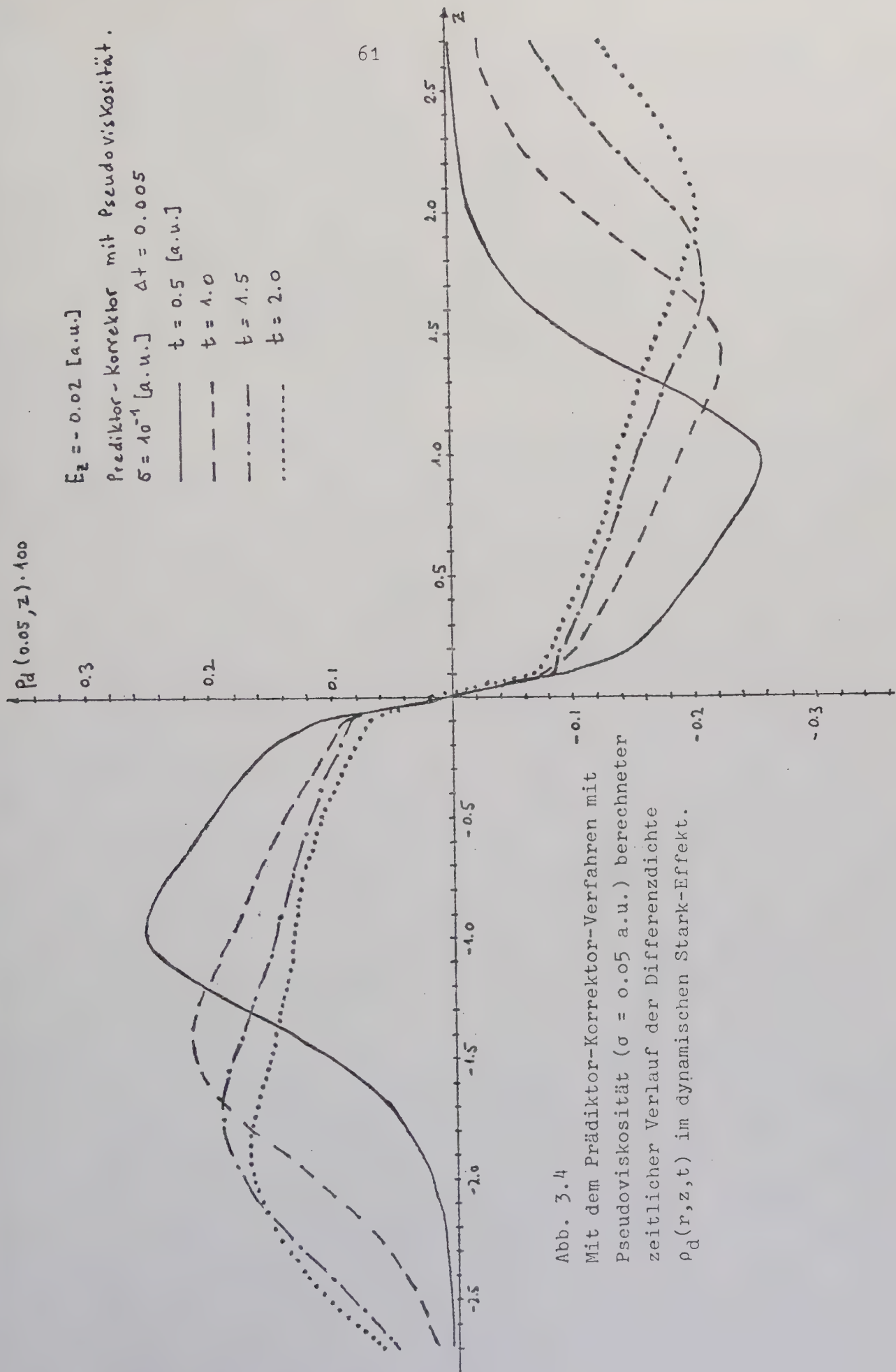


Abb. 3.3
 Mit dem Runge-Kutta-Verfahren berechneter
 zeitlicher Verlauf der Differenzdichte
 $\rho_d(r, z, t)$ im dynamischen Stark-Effekt.



$E_z = -0.02$ [a.u.]
Prädiktor-Korrektor mit Pseudoviskosität.
 $\sigma = 10^{-1}$ [a.u.] $\Delta t = 0.005$

Abb. 3.4
Mit dem Prädiktor-Korrektor-Verfahren mit
Pseudoviskosität ($\sigma = 0.05$ a.u.) berechneter
zeitlicher Verlauf der Differenzdichte
 $\rho_d(r, z, t)$ im dynamischen Stark-Effekt.

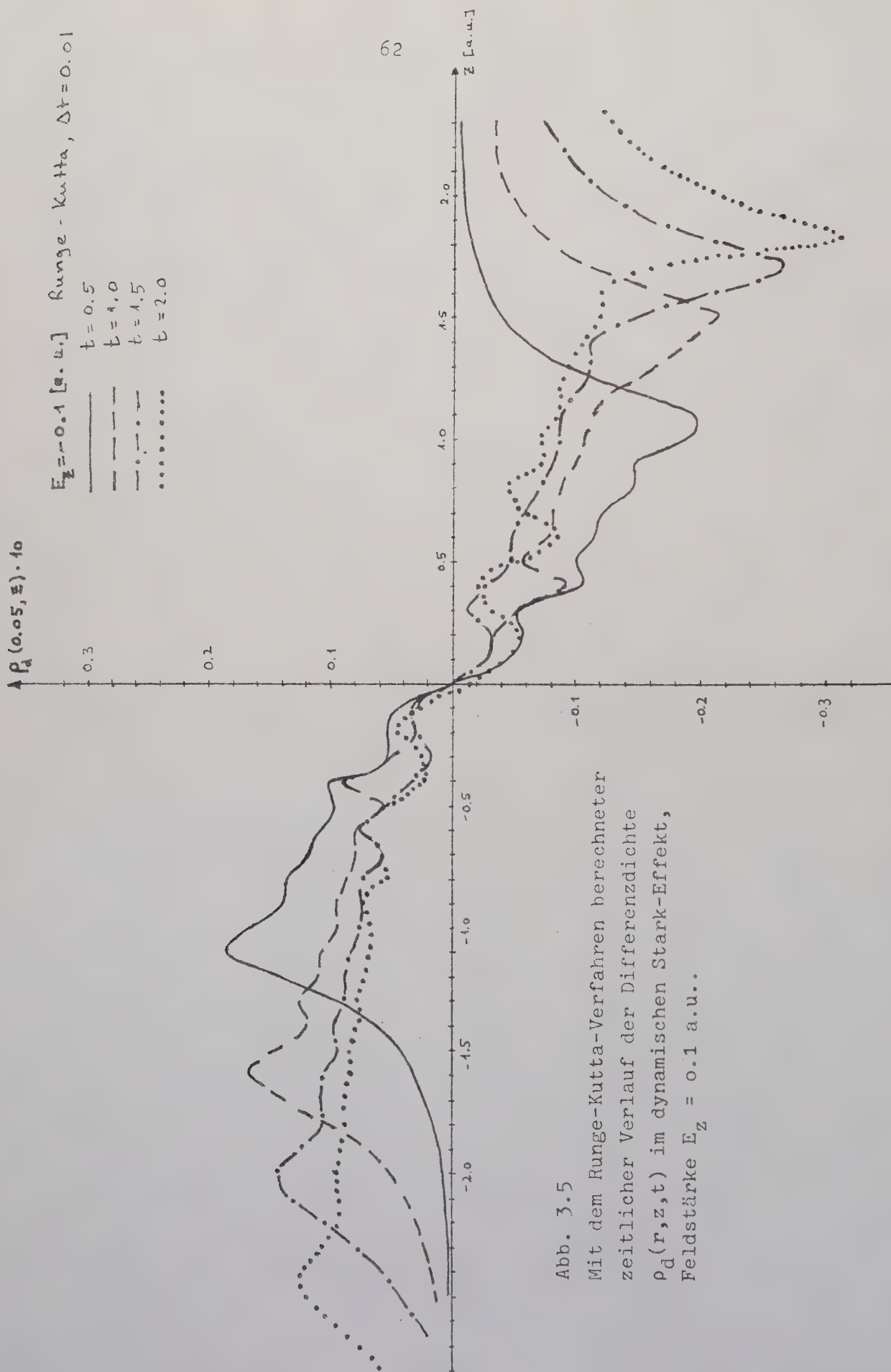


Abb. 3.5
 Mit dem Runge-Kutta-Verfahren berechneter
 zeitlicher Verlauf der Differenzdichte
 $\rho_d(r, z, t)$ im dynamischen Stark-Effekt,
 Feldstärke $E_z = 0.1$ a.u..

viskosität berechneten Dichten nicht wesentlich von den numerisch genau bestimmten abweichen. Dies wird allerdings genau zu untersuchen sein.

Der wesentliche Vorteil der Lösungsmethode (c) gegenüber den genaueren (b) und (d) besteht darin, daß die gemittelten Größen, mit denen in (c) gearbeitet wird, numerisch auf dem verwendeten Gitter wesentlich leichter und damit genauer darstellbar sind. Dies dürfte der Hauptgrund für das vorteilhafte Stabilitätsverhalten dieser Methode sein.

Einen kritischen Punkt beim Übergang von unserem Test-Beispiel zur Proton-Atom-Streuung stellt das divergente Verhalten der störenden Wechselwirkung dar. Die unmittelbare Umgebung des Protons, in der sich im Lauf der Zeit Elektrodichten ansammelt, um dieses Potential abzuschirmen, ist in dem verwendeten Gitter kaum repräsentiert. Die internukleare Achse stellt lediglich eine Begrenzungslinie für einen Teil der Zellen dar (s. Fig. 3.1 und Gl. (3.9)). Die physikalische Situation stellt somit Ansprüche, denen das vorgeschlagene Lösungsschema kaum gerecht werden kann.

Wie bereits angedeutet wurde, kann dieses Problem nur von einer Methode gelöst werden, die mit entsprechend zentrierten zeitabhängigen Koordinaten arbeitet. Abgesehen davon, daß wir kein geeignetes Lösungsprogramm für die Poisson-Gleichung in solchen Koordinaten besitzen, bereiten zeitabhängige Koordinaten bei der Behandlung partieller Anfangsrandwertprobleme i.a. zusätzliche numerische Schwierigkeiten.

Die Berücksichtigung des reinen Coulomb-Potentials in (3.5) für Proton-Atom-Stöße führt bei der numerischen Lösung bereits nach kurzer Zeit zu numerischen Schwierigkeiten. Das wandernde Proton saugt aus den Nachbarzellen die Dichte ab, sodaß die Gesamtdichte dort negativ wird. Dies ist eine Folge der vorgenommenen Diskretisierung von (3.5) mit der nicht unbeträchtlichen Schrittweite von $h = 0.1$ a.u.. Den dem Proton benachbarten Zellen wird nämlich auf der einen Seite mehr Dichte entzogen, als auf der anderen Seite nachströmt. Auch ist die Behandlung von Stoffen mit sehr

niedriger Dichte generell sehr schwierig. Dieses instabile Verhalten der Elektronendichte wird um so kritischer, je langsamer das Proton sich bewegt.

Da uns das Verhalten der Elektronendichte in unmittelbarer Nähe des Protons nicht interessiert, bzw. wir es nicht beschreiben können, ist es angebracht, das Problem durch eine Modifikation des Potentials zu lösen. Eine Möglichkeit besteht darin, die Protonenladung etwas zu verschmieren, was in ähnlicher Form auch bei der Lösung der zeitabhängigen SGL für das p-H-Streuproblem auf einem räumlichen Gitter verwendet wurde⁵¹.

Die "Ausdehnung" des Protons läßt sich bei der Ersetzung des Potentials durch

$$V(r) = (1 - e^{-\alpha r}) / r \quad (3.20)$$

mit dem Parameter α steuern. Dieser sollte möglichst groß gewählt werden, damit das Potential bereits bei mittleren Abständen in das exakte Coulomb-Potential übergeht. Bei den im nächsten Kapitel vorgestellten Rechnungen wurde für die hohen Stoßenergien $\alpha = 10$ a.u. und für die niedrigen $\alpha = 5$ a.u. gewählt. Der Sinn dieser Modifikation liegt darin, die Elektronendichte in unmittelbarer Nähe des Protons etwas abzubremesen und somit den auf dem Gitter nicht korrekt beschreibbaren Abschirmeffekt zu simulieren.

Mit dieser Einschränkung lassen sich die Verfahren (b) bis (d) auf den Fall der Ladung-Atom-Streuung übertragen.

IV. Numerische Lösungen der TDTF-Gleichungen für atomare Stöße

IV.1 Zentrale Proton-Atom-Stöße

Bei der Lösung der TDTF-Gleichungen für zentrale Proton-Atom-Stöße ist es möglich, dieselben Symmetrien auszunutzen, wie bei dem in Abschnitt III.2 diskutierten Testproblem Atom + $\underline{E}$ - Feld. Die Reduktion des Aufwandes ist dabei erheblich: anstelle die zeitliche Entwicklung der Größen $\rho(\underline{r},t)$ und $\underline{j}(\underline{r},t)$ im gesamten Raum zu berechnen, genügt die Betrachtung in der r - z -Ebene der Zylinderkoordinaten. Die Lösung im ganzen Raum folgt dann durch Rotation der berechneten Größen um die z -Achse, die entlang der internuklearen Verbindungslinie gewählt wurde.

Die Bewegung des Protons entlang der z -Achse wird in Form einer Coulomb-Trajektorie vorgegeben. Dies ist zwar nicht konsistent, die Auswirkungen der in der TDTF-Theorie berechneten Deformationen der Elektronendichte auf die Bahn des Protons könnten berücksichtigt werden. Dazu müßte aus der TDTF-Dichte ein effektives Gesamtpotential konstruiert werden, welches das Proton spürt, und simultan mit den TDTF-Gleichungen die Newton'sche Bewegungsgleichung gelöst werden. Dies ist im Prinzip nicht schwierig, doch erwarten wir davon keine wesentliche Abweichung von der Coulomb-Bahn. Für große Abstände ist die Kernladung durch die Elektronenwolke nämlich abgeschirmt, d.h. bei hinreichend großer Anfangsgeschwindigkeit des Protons ist die Abbremsung minimal. In den Bereichen aber, wo die Abbremsung wichtig wird, ist das Proton dem Kern so nahe gekommen, daß die Abschirmung ohnehin vernachlässigbar wird.

Die abgeschirmte Coulomb-Trajektorie erhalten wir durch Lösung der Newton'schen Bewegungsgleichung, bzw. aus dem Energieerhaltungssatz:

$$\frac{1}{2} m_p v(t)^2 = E_0 - \frac{z_p \cdot Z}{R(t)} e^{-R(t)} \quad (4.1)$$

Aus praktischen Gründen muß ein endlicher Anfangsabstand vorgegeben werden. Als gut vertretbarer Wert im verwendeten Proton-Geschwindigkeitsbereich wurde $R(t=0) = 7 \text{ a.u.}$ ermittelt.

Bei der numerischen Integration der TDTF-Gleichungen mit den in Kapitel III diskutierten Lösungsverfahren stellte sich heraus, daß die numerisch genauen Verfahren (ohne Pseudoviskosität) nur bei hohen Proton-Geschwindigkeiten ($v > 8 \text{ a.u.}$) stabile Ergebnisse lieferten. In Anbetracht der für die einfache Testsituation bereits komplizierten zeitlichen Entwicklung der Dichte (s. Abb. 3.3-3.5) ist dies nicht erstaunlich. Das zeitlich sich ändernde starke Proton-Potential verstärkt die lokalen Schwankungen der Dichte noch zusätzlich. Diese Schwankungen konnten bereits im Test-Beispiel mit der Schrittweite von $h = \Delta r = \Delta z = 0.1 \text{ a.u.}$ nur mit Schwierigkeiten aufgelöst werden. Da es aufgrund des Computer-Aufwandes kaum möglich und wenig sinnvoll erscheint, die Schrittweite h drastisch zu reduzieren, halten wir die Methode der Pseudoviskosität für eine vertretbare Lösung des Problems.

Die Lösungen der TDTF-Gleichungen für Proton-Argon-Stöße (Elektronenzahl 18) bei Stoßenergien im Laborsystem von 61 keV, 122 keV, 244 keV, 488 keV und 976 keV werden in Form von Dichtekonturlinien in der r - z -Ebene dargestellt. In den Abb. 4.1 - 4.6 werden die Ergebnisse dieser Rechnungen bei ähnlichen Proton-Atomkern-Abständen verglichen.

Die Ergebnisse weisen in dem Projektilgeschwindigkeitsbereich sehr deutliche Unterschiede auf. Bemerkenswert ist die Tatsache, daß auch bei der niedrigsten Stoßenergie bei weitem noch keine adiabatische Situation vorliegt.

In Abb. 4.1 ($R = 2.6 \text{ a.u.}$) ist zu erkennen, daß das Proton nur bei den langsamen Stößen in der Lage ist, Dichte um sich zu versammeln. Beim hochenergetischen Stoß ist dagegen praktisch keine Änderung der äußersten gezeichneten Kontur ($\rho = 0.02 \text{ a.u.}$) zu verzeichnen.

Abb. 4.2 ($R = 1.3 \text{ a.u.}$) verdeutlicht das zeitabhängige Verhalten der niederenergetischen Stöße (a,b). Die durch das einlaufende Proton in Bewegung versetzte Elektronen-

dichte zeigt ein deutliches Überspringen. Auch in der Nähe des Protons ist keinerlei Adiabaticität festzustellen: die durch das attraktive Potential angezogene Dichte läuft dem Proton nach. Bei den höherenergetischen Stößen (d,e) weist die Auslenkung der Dichte eine starke Zeitverzögerung gegenüber dem Proton auf.

In Abb. 4.3 werden die Dichten in der Nähe des Annäherungspunktes (distance of closest approach) verglichen. Hier wird deutlich, daß bei den Stößen (a,b) die vorher ausgelenkte Dichte von dem Proton wieder angezogen wird, während die Trägheit des Vielelektronensystems bei den schnellen Stößen bewirkt, daß die Dichte "keine Zeit hat", auf die neue Situation zu reagieren. Dies gilt auch für die Phase, in der das Proton sich wieder von dem Kern zu entfernen beginnt (Abb. 4.4, $R = 0.5$ a.u.).

Auffallend ist, daß bei den kleinen Abständen die Kugelsymmetrie der atomaren Dichte auch in Kernnähe stark gestört wird. Dennoch ist selbst beim langsamsten Stoß noch keine ausgeprägte Zweizentren-Struktur der Dichte zu beobachten.

Abb. 4.5 ($R = 1.4$ a.u.) zeigt, mit welchen numerischen Schwierigkeiten bei niederenergetischen Stößen zu rechnen ist. In ähnlicher Weise, wie dies von der Lösung der zeitabhängigen SGL für das p-H-Streuproblem bekannt ist^{33,52}, bzw. experimentell festgestellt wurde⁵³⁻⁵⁵, machen sich wegen der Stoßdauer Oszillationen in der Elektronendichte bemerkbar. Dies führt in (a) und (b) zu großen Dichte-Gradienten (Verdichtung der Konturen), was in beiden Fällen zum Abbruch des Programms wegen numerischer Instabilität führt.

Bei allen Stößen ist festzustellen, daß die zu hohen Dichtewerten gehörenden Konturlinien in der Nähe des Atomkerns sehr schnell zu ihrer kugelsymmetrischen Form wiederfinden, sobald das Proton sich entfernt hat.

In Abb. 4.6 ($R = 2.3$ und 4.8 a.u.) wird die Weiterentwicklung der Elektronendichte nach dem Stoß gezeigt. Aufgrund der Begrenztheit des räumlichen Gitters ist nicht festzustellen, inwieweit das Proton Elektronendichte eingefangen hat oder nicht. Es erhebt sich an dieser Stelle

allerdings die Frage, ob die Beschreibung eines solchen Prozesses im Rahmen der Vielteilchen-Theorie überhaupt möglich ist. Rechnungen mit einem entlang der z-Achse gestreckten Gitter ergaben, daß bei den verwendeten Stoßenergien im TDTF-Modell kein Einfang beobachtet wurde. Insbesondere bleibt die Frage zu klären, ob dies an der Wahl eines lokalen Geschwindigkeitsfeldes liegt (vgl. Abschnitt II.4).

Beim Vergleich der Rückentwicklung der Dichten nach dem Stoß zur kugelsymmetrischen Form fallen zwei gegenläufige Effekte auf: während die Störung der Dichte bei den langsamen Stößen viel ausgeprägter war, hat die Dichte dann auch mehr Zeit bei gleichen Abständen sich wieder zurückzuentwickeln.

In den Abb. wird nicht gezeigt, wann die Dichten endgültig wieder stationär werden, doch klingen die Oszillationen im Lauf der Zeit ab. Wir stellen somit für die TDTF-Gleichungen fest, daß sie im Gegensatz zu kernphysikalischen TDHF-Rechnungen zu keinen spuriösen Oszillationen nach dem Stoß führen. Dies liegt im atomphysikalischen Problem vermutlich auch an dem dominierenden zentralen Coulomb-Potential des Atomkerns.

Als Ergebnis der Untersuchung der zentralen Proton-Atom-Stöße stellen wir somit einige interessante Tatsachen fest.

Zum einen ist gezeigt worden, daß die Vielelektronen-Dichten sich im betrachteten Stoßenergiebereich von 60 keV bis 1 MeV stark voneinander unterscheiden. Auch für den langsamsten Stoß ($E_p = 61$ keV, $v = 1.55$ a.u.) konnte kein adiabatisches Verhalten festgestellt werden.

Zum anderen sehen wir, daß die Dichten bzw. Potentiale beim Ein- und Auslaufen des Protons für gleiche Abstände bei allen Stoßenergien völlig unterschiedlich sind. Dies bedeutet, daß es nicht möglich ist, die Zeitabhängigkeit der Potentiale durch eine einfache Abhängigkeit von dem internuklearen Abstand R auszudrücken.

Diese Resultate stehen in deutlichem Widerspruch zu den in der Atomphysik verwendeten Einteilchen-Bildern. Sowohl im quasimolekularen als auch im quasiatomaren Bild

sind die Dichten bzw. Potentiale unabhängig von der Stoßenergie und hängen nicht von der Zeit, sondern nur von der internuklearen Koordinate R ab.

Daß diese Aussagen auch für den langsamsten Stoß gelten, ist von besonderem Interesse. Anhand der Ergebnisse läßt sich nämlich absehen, daß ein ähnlich dynamisches Verhalten auch bei deutlich niedrigeren Stoßenergien auftreten wird. Zwei Gründe können dafür angegeben werden, daß die Vielelektronendichten in diesem Stoßenergiebereich keinen adiabatischen Charakter aufweisen:

Einerseits ist die Anfangssituation durch ihre Asymmetrie bezüglich des Dipolmomentes mit einer adiabatischen Entwicklung unverträglich. Besonders extrem wird dieses Verhalten bei dem symmetrischen Stoßsystem Proton-Wasserstoff, das bei wesentlich niedrigeren Energien untersucht wurde^{33,52}.

Andererseits konnte anhand des Testbeispiels in III.2 gezeigt werden, daß die Vielelektronendichte im TF-Modell ca. 3-4 atomare Zeiteinheiten benötigt, um sich einer neuen stationären Situation anzupassen.

Aufgrund einer groben Abschätzung kann man daher davon ausgehen, daß ein adiabatisches Verhalten für Vielelektronensysteme bei Geschwindigkeiten zu erwarten ist, die kleiner sind als $v = 0.1$ a.u.. Diese Abschätzung bezieht sich allerdings nicht unbedingt auf Elektronen bzw. Teile der Elektronendichte, die sich in unmittelbarer Kernnähe befinden. Die TDTF-Lösungen zeigen deutlich, daß diese Teile der Dichte sehr rasch nach dem Stoß ihre ursprüngliche Form wiedererlangen. Ob man aber diese Elektronen aufgrund des geschilderten Verhaltens adiabatisch, d.h. mit Zweizentren-Charakter beschreiben darf, erscheint zumindest zweifelhaft.

Als Rechtfertigung für eine quasistationäre bzw. adiabatische Behandlung der inneren Elektronen wird oft das Massey-Kriterium zitiert, in dem die Relativgeschwindigkeit der Atomkerne mit der Orbitalgeschwindigkeit der betrachteten Elektronen verglichen wird. Die anschauliche Argumentation lautet dann, die Orbitalgeschwindigkeit der inneren Elektronen sei so hoch, daß sie in der Lage

sind, selbst bei beträchtlichen internuklearen Abständen Zweizentren-Charakter anzunehmen. Soweit es überhaupt möglich ist, aus den gezeigten Dichten auf das Verhalten einiger Elektronen zu schließen, müssen wir feststellen, daß in dem abgedeckten Energiebereich kein ausgesprochener Zweizentren-Charakter anzutreffen ist, obwohl bei den langsameren Stößen mehrere Elektronen des Argon-Atoms eine erheblich höhere mittlere Orbitalgeschwindigkeit besitzen, als die Proton-Geschwindigkeit.

Eine endgültige Klärung der Frage, ob das Massey-Kriterium für innere Elektronen anwendbar ist, wird allerdings erst die Lösung der effektiven Einteilchen-SGL zeigen.

Aus der Diskussion der Resultate geht hervor, daß die wesentlichen physikalischen Prozesse am Fall der zentralen Stöße theoretisch diskutiert werden können. Der Nachteil dieser theoretisch wesentlich einfacher zu behandelnden Situation liegt aber darin, daß über zentrale Stöße keinerlei experimentelle Aussagen getroffen werden können. Auch geben sie zu den totalen Wirkungsquerschnitten keinen Beitrag. Daher ist es notwendig, auch nicht-zentrale Stöße zu untersuchen.

IV.2 Dezentrale Proton-Atom-Stöße

Für die Berechnung von differentiellen und totalen Wirkungsquerschnitten im Rahmen der Impaktparameter-Näherung (IPA) spielen nur die nicht-zentralen Stöße eine Rolle, da die aus der zeitabhängigen SGL berechneten Übergangswahrscheinlichkeiten mit dem Impaktparameter b gewichtet werden. Deshalb ist es von Interesse zu untersuchen, wie sich die Lösungen der TDTF-Gleichungen bei festgehaltener Stoßenergie für verschiedene Impaktparameter verhalten.

Als klassische Bahn für die Kernbewegung wählen wir in diesem Fall nicht eine abgeschirmte Coulomb-Trajektorie, sondern eine gerade Bahn mit konstanter Geschwindigkeit v . Dies ist außer für extrem kleine Geschwindigkeiten sowie sehr kleine Impaktparameter eine sehr gute Näherung, die bei fast allen Behandlungen atomarer Streuprobleme anzutreffen ist. Die Bahngleichung lautet somit:

$$z(t) = z(0) - v \cdot t, \quad R(t) = \sqrt{b^2 + z(t)^2}. \quad (4.2)$$

Eine korrekte Lösung der TDTF-Gleichungen für diese Situation erfordert einen bedeutenden Mehraufwand gegenüber den zentralen Stößen, da die Lösungen keine Zylindersymmetrie mehr aufzuweisen brauchen. Der Mehraufwand besteht also in einer Berücksichtigung der dritten Raumdimension - entweder über den Zylinderwinkel ϕ , oder aber durch Übergang zu kartesischen Koordinaten (x, y, z) . Wegen der Komplexität des Lösungsprogramms für zentrale Stöße halten wir ein solches Vorgehen im Rahmen der vorhandenen Computer-Möglichkeiten für wenig sinnvoll. Es erhebt sich daher zunächst die Frage, ob eine Behandlung der dezentralen Stöße unter Beibehaltung der Zylindersymmetrie möglich ist.

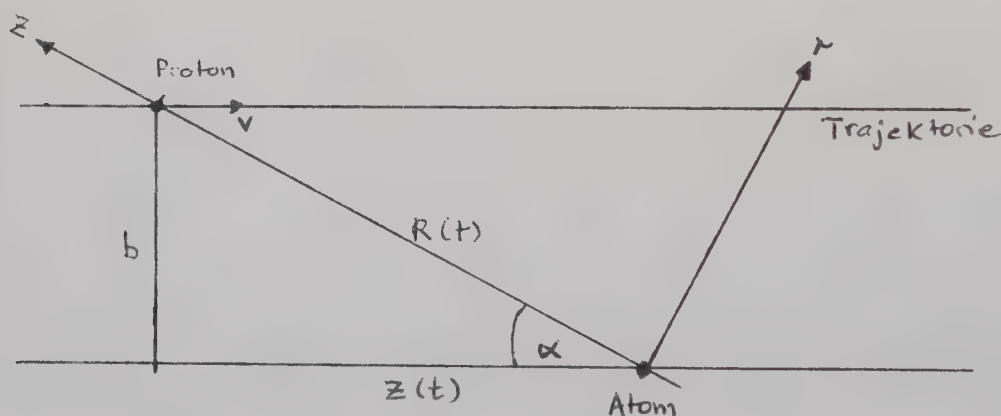
Eine naheliegende Möglichkeit besteht darin, in ein Koordinatensystem überzugehen, das mit der internuklearen Achse mitrotiert. Alle quasistationären Elektronendichten sind nämlich zylindersymmetrisch um diese Achse. Es ist somit denkbar, daß die Lösungen der TDTF-Gleichungen in einem solchen rotierenden Koordinatensystem ebenfalls eine Zylindersymmetrie aufweisen.

Der Übergang in das rotierende Koordinatensystem ist auf zwei verschiedene Weisen möglich. Die eine Möglichkeit besteht darin, die zeitabhängige Vielteilchen-SGL in dieses Koordinatensystem zu transformieren und die TDTF-Gleichungen neu abzuleiten. Im anderen Zugang sieht man die TDTF-Gleichungen als klassische Bewegungsgleichungen für eine Flüssigkeit an und transformiert sie als hydrodynamische Gleichungen in das rotierende System unter Berücksichtigung der Scheinkräfte. Wir werden an dieser Stelle nur den zweiten Weg schildern.

Wenn wir mit $\underline{\Omega}(t) = \dot{\alpha}(t)$ die Winkelgeschwindigkeit, mit der das Koordinatensystem um den auf den Atomkern fixierten Ursprung rotiert, bezeichnen, dann gilt:

$$|\underline{\alpha}(t)| = \alpha \tan\left(\frac{b}{z(t)}\right),$$

$$|\underline{\Omega}(t)| = \dot{\alpha}(t) = \frac{v \cdot b}{z^2 + b^2} = \frac{v \cdot b}{R(t)^2}. \quad (4.3)$$



Die im rotierenden Koordinatensystem im Energiefunktional zusätzlich zu berücksichtigenden Scheinkräfte lauten dann⁶⁰:

$$- \rho(r,t) \left(\frac{2}{\rho} \underline{\Omega} \times \underline{r} + \dot{\underline{\Omega}} \times \underline{r} + \underline{\Omega} \times (\underline{\Omega} \times \underline{r}) \right). \quad (4.4)$$

Die Bedeutung dieser Scheinkräfte hängt also stark von der Winkelgeschwindigkeit $\underline{\Omega}(t)$ und somit von der Projektilgeschwindigkeit ab.

Bei der Veranschaulichung dieser Kräfte fällt auf, daß alle Terme zu einer Verletzung der Zylindersymmetrie führen. Falls wir die Zylindersymmetrie der Dichten beibehalten wollen, sind wir daher gezwungen, diese Kräfte zu vernachlässigen. Dabei ist aber im Auge zu behalten, daß dies nur im Fall kleiner Projektilgeschwindigkeiten gerechtfertigt ist.

Die nähere Betrachtung der Druckterme in der Euler-Gleichung (3.5) zeigt, daß diese im rotierenden Koordinatensystem nur unter der Bedingung zylindersymmetrisch sind, daß die Dichte $\rho(\underline{r}, t)$ selbst diese Symmetrie besitzt. Genaugenommen wird diese Symmetrie der Dichte bereits bei kleinen Projektilgeschwindigkeiten verletzt, da die Dichte nach der Rotation des Koordinatensystems um den Winkel $\Delta\alpha$ bereits die Zylindersymmetrie verliert.

Daß die Annahme dieser Symmetrie bei atomaren Stößen dennoch sinnvoll sein kann, liegt an dem dominanten Charakter der Coulomb-Wechselwirkung der Kerne. Im folgenden werden wir daher von dieser Symmetrie der TDTF-Dichten ausgehen. Eine endgültige Klärung dieses Problems wird erst durch TDTF-Rechnungen mit Berücksichtigung von drei Raumdimensionen erfolgen. Ein erster Schritt in diese Richtung wird am Ende des Abschnitts getan, wo TDTF-Rechnungen in kartesischen Koordinaten in der Streuebene geschildert werden.

In der Abb. 4.7 sind Ergebnisse von TDTF-Rechnungen für einen Proton-Argon-Stoß bei einer Projektilenergie von 2.5 MeV ($v = 10$ a.u.) und einem Impaktparameter von $b = 1$ a.u. dargestellt. Neben den wie bei den zentralen Stößen gezeigten Dichtekonturen wurden zur Ergänzung auch die Geschwindigkeitsfelder gezeichnet. Die Koordinatensysteme müßten zur richtigen Veranschaulichung um den jeweiligen Winkel $\alpha(t)$ gedreht sein. Die Längenskala der angedeuteten Vektorpfeile ist in allen Bildern gleich; der Abstand zwischen zwei Gitterpunkten entspricht einem Geschwindigkeitsbetrag von $v = 1$ a.u..

Die Ergebnisse spiegeln im wesentlichen die Resultate für die zentralen Stöße wieder, abgesehen davon, daß die

klassische Bahn das Proton nicht mehr in die Kernnähe führt. Bemerkenswert ist die große Zeitdauer, die das Viel-elektronensystem benötigt, um nach dem Stoß wieder zur Ruhe zu kommen. Anhand der Geschwindigkeitsfelder wird ersichtlich, daß ein Teil der Elektronendichte so stark gestört wird, daß er nach einiger Zeit - während das Proton bereits weit entfernt ist - das TF-Atom verläßt.

Ein etwas unterschiedliches Bild ergibt sich bei der Betrachtung desselben Systems bei gleicher Stoßenergie aber großem Impaktparameter $b = 2.5$ a.u. (Abb. 4.8). Bei diesem Stoß verweilt das Proton nämlich längere Zeit in Bereichen, in denen die Elektronendichte schwach gebunden ist. Die Dichte wird deshalb schon während der Anwesenheit des Protons stärker gestört, als im vorhergehenden Fall.

Die Abb. 4.9 zeigt das Stoßsystem bei einer Energie von $E_p = 400$ keV ($v = 4$ a.u., $b = 1$ a.u.). Die Reaktion des Systems auf die Störung ist hier wesentlich ausgeprägter. Die Geschwindigkeitsfelder veranschaulichen, daß die Bewegung der Elektronen deutlicher auf das Proton hin gerichtet ist, als bei der hochenergetischen Streuung. Auch deuten sie bereits an, daß die Ionisationswahrscheinlichkeit größer ist, als im vorangegangenen Beispiel 4.7. Dies steht im Einklang mit experimentellen Ergebnissen^{47,48}.

Abb. 4.10 zeigt schließlich TDTF-Dichten und Geschwindigkeitsfelder desselben Streusystems bei einer mittleren Energie ($E_p = 100$ keV, $v = 2$ a.u., $b = 1$ a.u.). Hier hat die Elektronendichte wesentlich mehr Zeit, sich auf die Zweizentren-Situation einzustellen. Die Geschwindigkeitsfelder demonstrieren die viel stärkere Reaktion der Dichte im gesamten Gitter. Die dabei auftretenden höheren Geschwindigkeiten führen bei noch langsameren Stößen aufgrund der Nicht-Linearität der Euler-Gleichung zu numerischen Schwierigkeiten. Anhand der Geschwindigkeitsfelder wird deutlich, daß erst bei diesen niedrigen Geschwindigkeiten mit einer deutlichen Bewegung der Elektronen zum Proton hin zu rechnen ist.

Die Abb. 4.11 zeigt, in welcher Richtung die hier dargestellten Rechnungen ausgedehnt werden können. Die Störung des Argon-Atoms erfolgt in diesem Stoß durch ein zweifach ionisiertes He-Atom. Die klassische Bahn entspricht der in Abb. 4.7 für das Proton verwendeten, d.h. die Projektilenergie beträgt 10 MeV. Die Störung der atomaren Dichte ist entsprechend stärker ausgeprägt.

Auch der Vergleich unterschiedlicher Vielelektronensysteme weist interessante Züge auf. Die Betrachtung eines Helium-Atoms im TF-Modell ohne Gradientenkorrekturen ist zwar nur bedingt realistisch, doch geben die in Abb. 4.12 gezeigten Ergebnisse ein Bild wieder, das auch anschaulich zu erwarten ist. Die nur zwei Elektronen enthaltende Dichte zeigt eine stärkere Reaktion auf das Proton-Potential, da Abschirmungseffekte eine weniger wichtige Rolle spielen. Auch in bezug auf die Relaxation der Dichte nach dem Stoß treffen wir ein unterschiedliches Verhalten an. Die in diesem Fall längeren Relaxationszeiten kann man auf die schwächere Bindung der Elektronen zurückführen.

Die Ergebnisse für das 54-Elektronensystem p-Xenon (Abb. 4.13) weisen genau das gegenteilige Verhalten auf. Beim Vergleich der Dichten ist zusätzlich zu beachten, daß für die verschiedenen Systeme unterschiedliche Dichtekonturen gezeichnet wurden.

Mit den in diesem Abschnitt diskutierten Dichten wurde gezeigt, daß die TDTF-Streupotentiale nicht nur eine starke Stoßenergie-Abhängigkeit aufweisen, sondern auch vom Impaktparameter abhängig sind. Ebenso konnte gezeigt werden, daß Systeme mit unterschiedlicher Elektronenzahl sich in gleichen Streusituationen unterschiedlich verhalten. Die Betrachtung von stärker ladungsunausgeglichene Situationen ist möglich, doch verursacht das stärkere Coulomb-Potential erheblich mehr numerische Schwierigkeiten.

Um zu untersuchen, wie realistisch die Annahme der Zylindersymmetrie der Elektronendichten im verwendeten Energiebereich für dezentrale Stöße ist, wurde eine andere Reduktion des Problems auf zwei Raumdimensionen durchgeführt. Diese Reduktion ergibt sich beim Übergang in kartesische Koordinaten und Betrachtung des Problems ausschließlich in der Streuebene. Auf diese Weise wird ein Schnitt durch die Dichte in der x-y-Ebene vorgenommen, die durch die Projektilbahn und den Atomkern definiert ist. Jegliche Bewegung in z-Richtung wird dabei unterdrückt. Man erhält daher auch nur die zeitliche Entwicklung der Dichte in dieser Ebene und nicht im gesamten Raum; doch dies genügt bereits, um zu entscheiden, inwieweit die Zylindersymmetrie um die internukleare Achse beim Stoß gebrochen wird. Da im raumfesten Koordinatensystem gerechnet wird, entfällt auch das Problem der Scheinkräfte bzw. der Koordinatentransformation.

Die einzige Schwierigkeit, die sich bei dieser zweidimensionalen Betrachtung ergibt, besteht in der Berechnung der Elektron-Elektron-Wechselwirkung. Da die Lösung der Poisson-Gleichung in der x-y-Ebene nicht einem Schnitt durch die Lösung der Poisson-Gleichung in drei Raumdimensionen entspricht, müssen wir an dieser Stelle eine Näherung vornehmen: wir nehmen an, daß bei schnellen Proton-Atomstößen die Rückwirkung der zeitlichen Änderung des Elektronenpotentials auf die Elektronendichte vernachlässigbar ist. Das Elektronenpotential im Druckterm der Euler-Gleichung (3.5) wird daher dem stationären TF-Potential gleichgesetzt, d.h. $V_d(\underline{r}, t) = 0$. Daß diese Näherung bei schnellen Stößen sinnvoll ist, wurde am Fall des zentralen Stoßes getestet.

Die Abb. 4.14 und 4.15 zeigen Ergebnisse solcher Rechnungen für Proton-Argon-Stöße bei Energien von 2.5 und 0.9 MeV und einem Stoßparameter von $b = 1$ a.u.. Die dargestellten Dichten stehen in deutlichem Widerspruch zu der in diesem Abschnitt bislang getroffenen Annahme der Zylindersymmetrie um die internukleare Achse. Dabei weisen sie Eigenschaften auf, die ausgehend von den Ergebnissen für zentrale Stöße

eigentlich zu erwarten waren. Dort hatten wir bereits eine starke Trägheit der TDTF-Dichten bei der Reaktion auf das Proton-Potential festgestellt. Bei einer solchen Trägheit kann man nicht erwarten, daß die Dichte der Drehung der internuklearen Achse instantan folgt.

Dieses Resultat verdeutlicht daher insbesondere die Schwächen der Streupotentiale im quasimolekularen und quasiatomaren Einteilchenbild, die immer axialsymmetrisch sind, da sie aus einem Energieminimierungsprinzip folgen. Die Notwendigkeit von TDTF-Rechnungen mit vollständiger Berücksichtigung von drei Raumdimensionen wird damit unterstrichen.

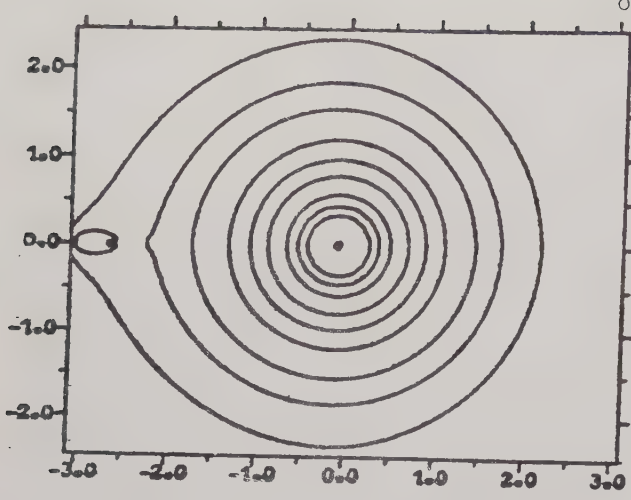
Zu den relativ starken Oszillationen der Dichten nach dem Fortlaufen des Protons ist zu bemerken, daß sie teilweise aus der nicht völlig korrekten Behandlung der Elektron-Elektron-Wechselwirkung resultieren. Als bemerkenswert ist die qualitative Vergleichbarkeit mit den auf vollkommen andere Weise erzielten Ergebnissen für das p-H-Streuprob⁵⁸ anzusehen.

Die Resultate deuten auch an, daß die im Rahmen dieser Rechnungen beschreibbare Ionisation nicht nur in Richtung des auslaufenden Protons erfolgt, was ein Ergebnis der Rechnungen mit angenommener Zylindersymmetrie war. Dies steht in wesentlich besserer Übereinstimmung mit dem Experiment⁴⁸, bei dem die Winkelverteilung der emittierten Elektronen bestimmt wurde. Dort wurde festgestellt, daß nur die schnellen Elektronen bevorzugt in Vorwärtsrichtung davonfliegen, während die langsamen Elektronen einen in etwa isotropen Wirkungsquerschnitt aufweisen.

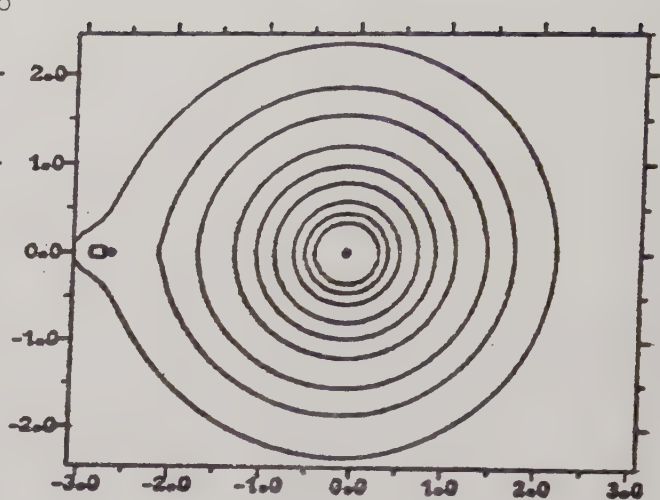
IV.3 Numerische Ergebnisse für Proton-Atom-Stöße

- Abb. 4.1 a-e Zentraler Proton-Argon-Stoß bei verschiedenen Stoßenergien. Proton-Kern-Abstand: 2.6 a.u. Dichtekonturen von außen nach innen: 0.02, 0.05, 0.1, 0.25, 0.5, 1.0, 2.5, 5.0, 10.0 a.u.
- Abb. 4.2 a-e wie Abb. 4.1 beim internuklearen Abstand: 1.4 a.u.
- Abb. 4.3 a-e wie Abb. 4.1 in der Nähe des Annäherungspunktes (distance of closest approach).
- Abb. 4.4 a-e wie in Abb. 4.1 während das Proton die Kernnähe verläßt: $R = 0.5$ a.u.
- Abb. 4.5 a-e wie in Abb. 4.1, bei $R = 1.4$ a.u. Für die niederenergetischen Stöße $E_p = 61$ keV und 122 keV bricht das Programm wegen numerischer Schwierigkeiten die Rechnung bei $R = 0.9$, bzw. 1.5 a.u. ab.
- Abb. 4.6 a-f Weiterentwicklung der Dichte in den hochenergetischen Stößen, bei $R = 2.4$ und 4.8 a.u.
- Abb. 4.7 a-g Dezentraler Proton-Argon-Stoß, Impaktparameter $b = 1$ a.u., Stoßenergie $E_p = 2.5$ MeV. Rechnung mit angenommener Zylindersymmetrie um die internukleare Achse. Dichtekonturen wie in Abb. 4.1. In den Geschwindigkeitsdiagrammen entspricht der Abstand zwischen zwei Gitterpunkten einem Geschwindigkeitsbetrag von $v = 1$ a.u.
- Abb. 4.8 a-f Dezentraler Proton-Argon-Stoß, Impaktparameter $b = 2.5$ a.u., Stoßenergie $E_p = 2.5$ MeV. Dichtekonturen wie in Abb. 4.1.
- Abb. 4.9 a-h Dezentraler Proton-Argon-Stoß, Impaktparameter $b = 1$ a.u., Stoßenergie $E_p = 400$ keV. Dichtekonturen und Geschwindigkeitsfelder wie in Abb. 4.7.

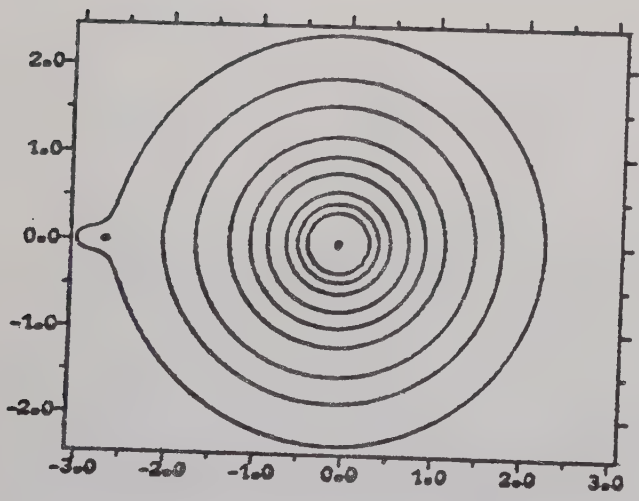
- Abb. 4.10 a-i Dezentraler Proton-Argon-Stoß, Impaktparameter $b = 1$ a.u., Stoßenergie $E_p = 100$ keV. Dichtekonturen : 0.05, 0.1, 0.25, 0.5, 1.0, 2.5, 5.0, 10.0 a.u., Geschwindigkeitsfelder wie in Abb. 4.7.
- Abb. 4.11 a-f Dezentraler He^{++} -Ar-Stoß, Impaktparameter $b=1$ a.u., Stoßenergie $E = 10$ MeV, Dichtekonturen s.Abb. 4.10.
- Abb. 4.12 a-k Dezentraler Proton-Helium-Stoß, Impaktparameter $b = 1$ a.u., Stoßenergie $E_p = 2.5$ MeV. Dichtekonturen: 0.005, 0.01, 0.02, 0.05, 0.1, 0.25, 0.5, 1.0 a.u., Geschwindigkeitsfelder wie in Abb. 4.7.
- Abb. 4.13 a-h Dezentraler Proton-Xenon-Stoß, Impaktparameter $b = 1$ a.u., Stoßenergie $E_p = 2.5$ MeV. Dichtekonturen: 0.05, 0.1, 0.25, 0.5, 1.0, 2.5, 5.0, 10.0 a.u., Geschwindigkeitsfelder wie in Abb.4.7.
- Abb. 4.14 a-h Lösungen der TDTF-Gleichungen in kartesischen Koordinaten ohne Annahme der Zylindersymmetrie. Dezentraler Proton-Argon-Stoß, $b = 1$ a.u., Stoßenergie $E_p = 2.5$ MeV.
- Abb. 4.15 a-f wie in Abb. 4.14 für die Stoßenergie $E_p = 900$ keV. Dichtekonturen wie in Abb. 4.1.



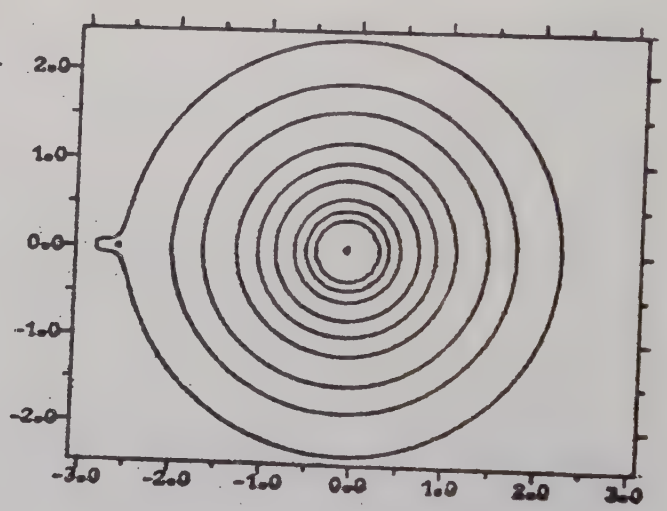
a) $R = 2.6$ $E = 61$ keV



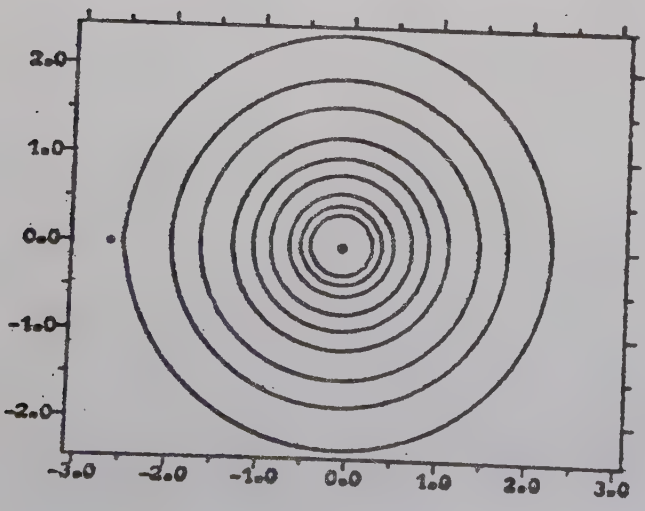
b) $R = 2.6$ $E = 122$ keV



c) $R = 2.6$ $E = 244$ keV



d) $R = 2.6$ $E = 488$ keV



e) $R = 2.6$
 $E = 976$ keV

Abb. 4.1 p-Ar zentral

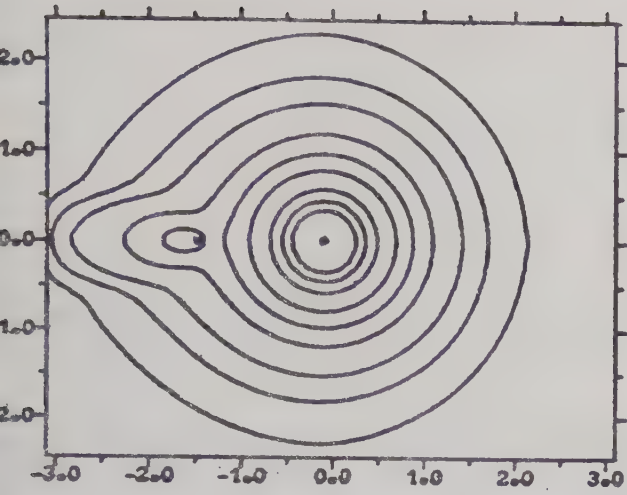
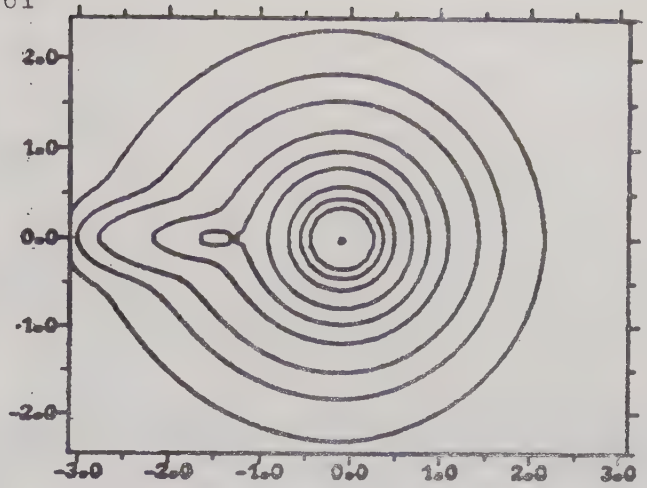
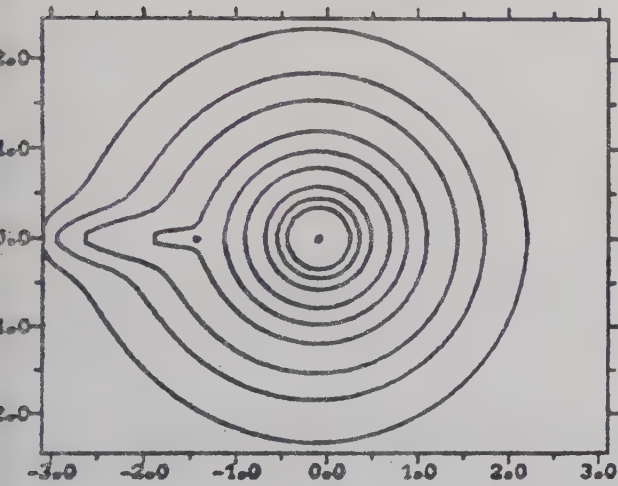
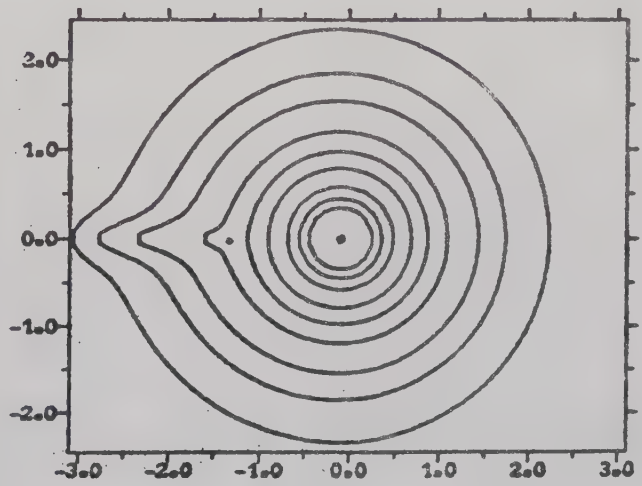
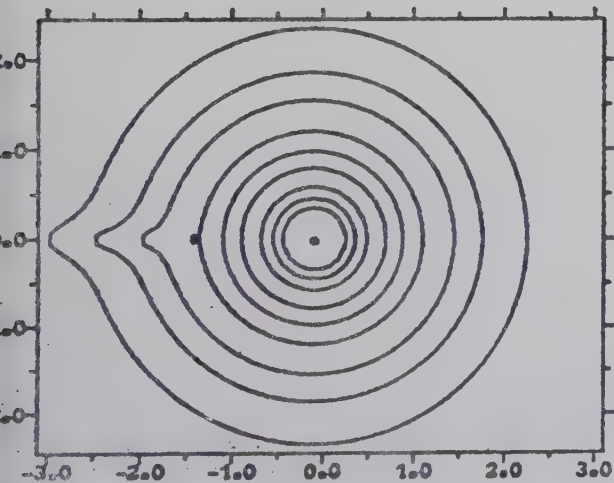
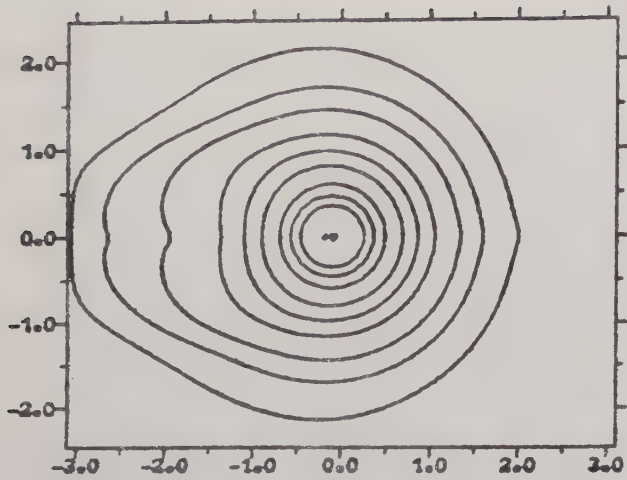
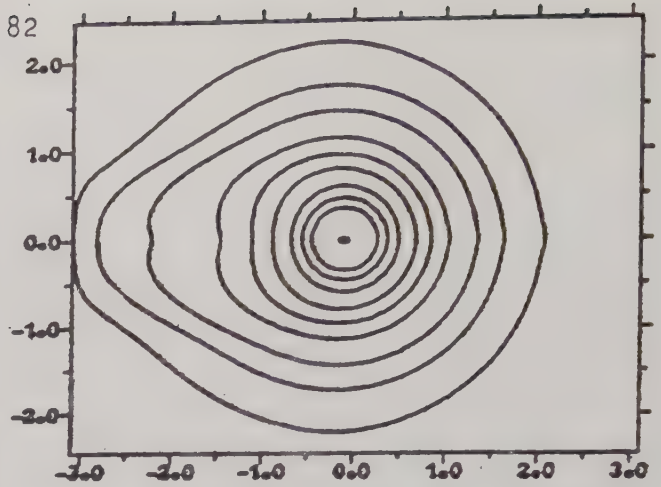
a) $R = 1.4$ $E = 61$ keVb) $R = 1.3$ $E = 122$ keVc) $R = 1.4$ $E = 244$ keVd) $R = 1.3$ $E = 488$ keVe) $R = 1.4$
 $E = 976$ keV

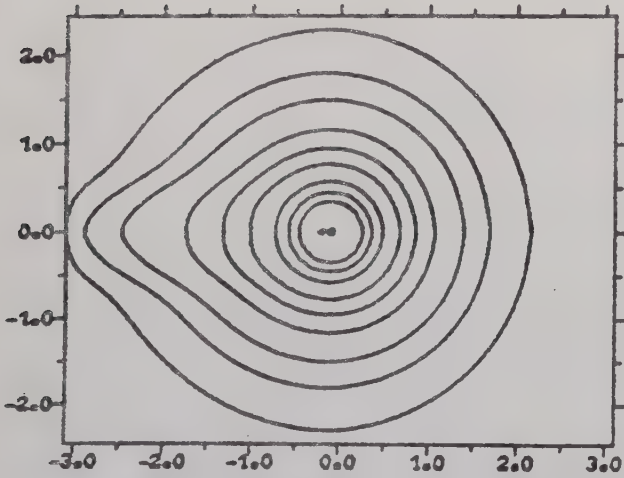
Abb. 4.2 p-Ar zentral



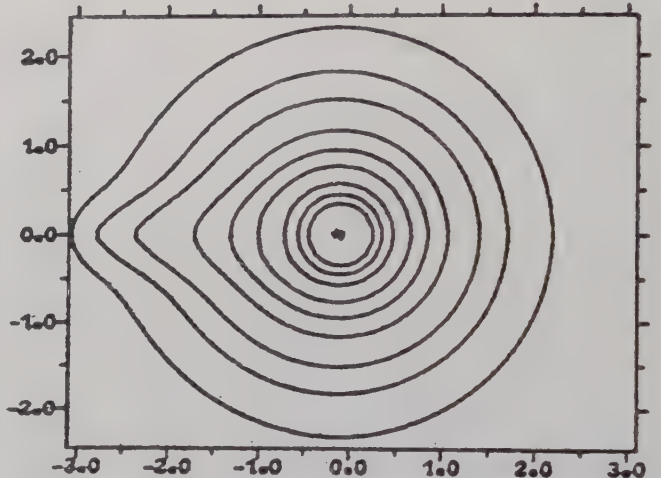
a) $R = 0.1$ $E = 61$ keV



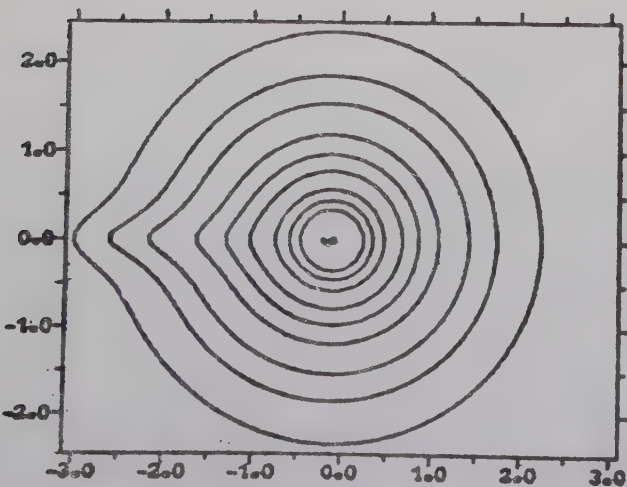
b) $R = 0.1$ $E = 122$ keV



c) $R = 0.1$ $E = 244$ keV



d) $R = 0.1$ $E = 488$ keV



e) $R = 0.1$
 $E = 976$ keV

Abb. 4.3 p-Ar zentral

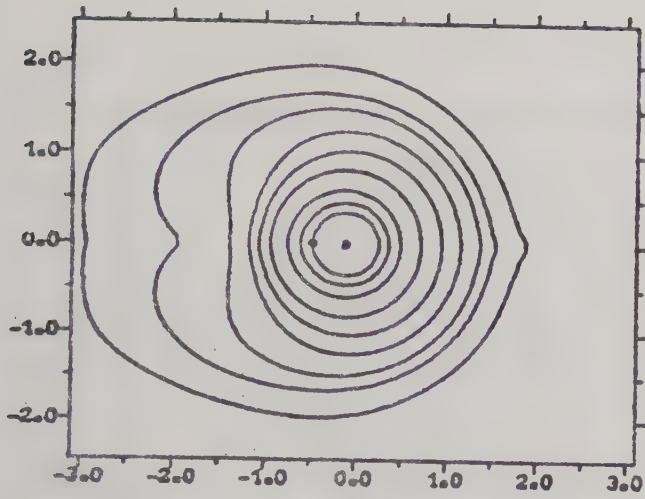
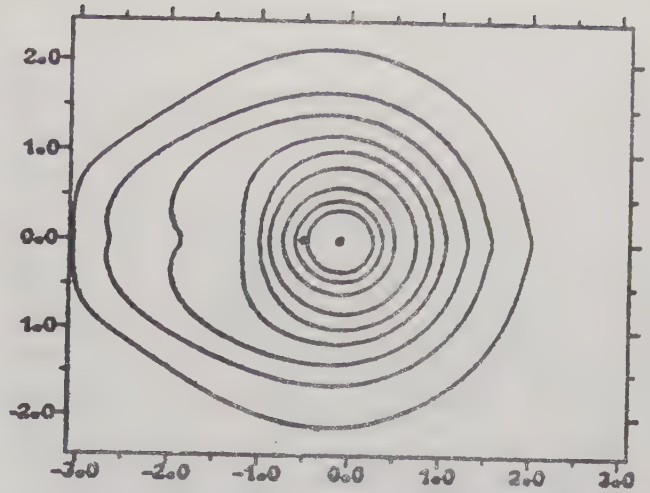
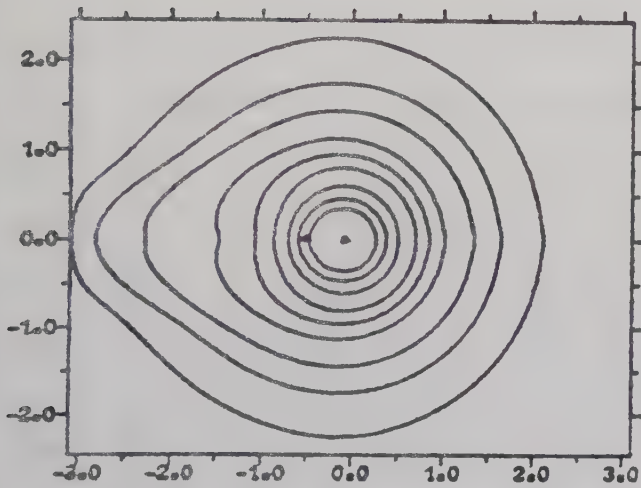
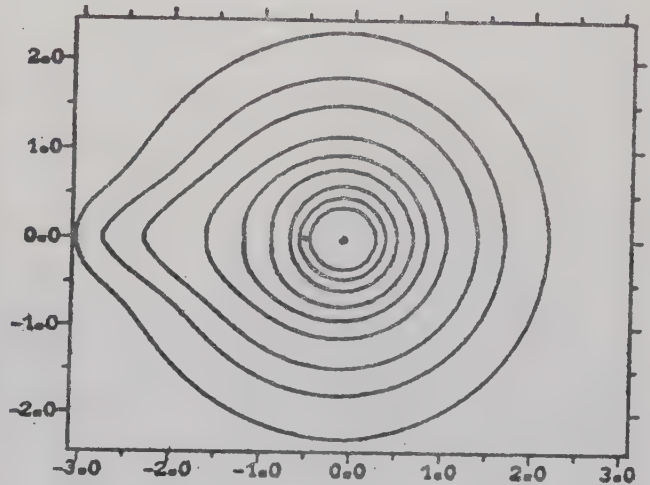
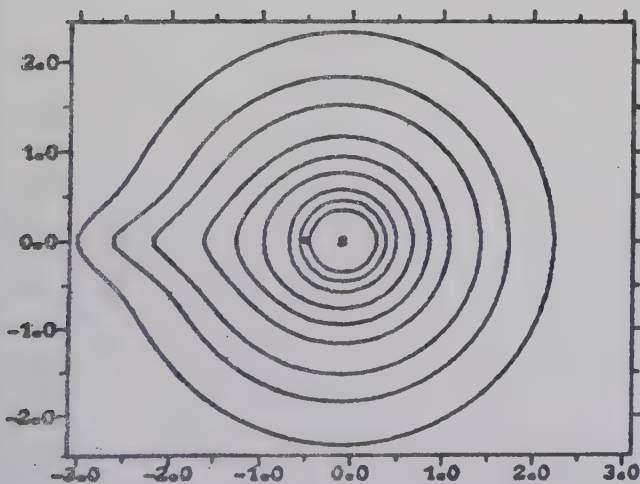
a) $R = 0.5$ $E = 61$ keVb) $R = 0.5$ $E = 122$ keVc) $R = 0.5$ $E = 244$ keVd) $R = 0.5$ $E = 488$ keVe) $R = 0.5$
 $E = 976$ keV

Abb. 4.4 p-Ar zentral

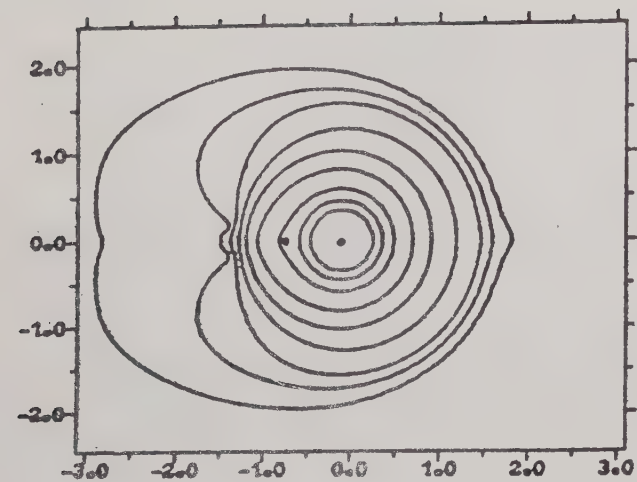
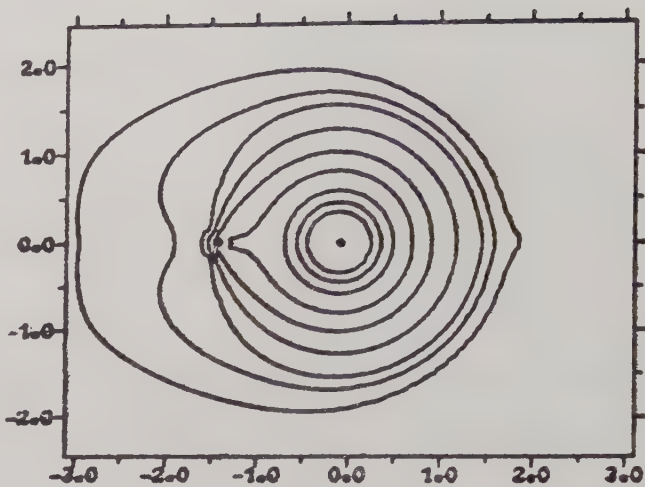
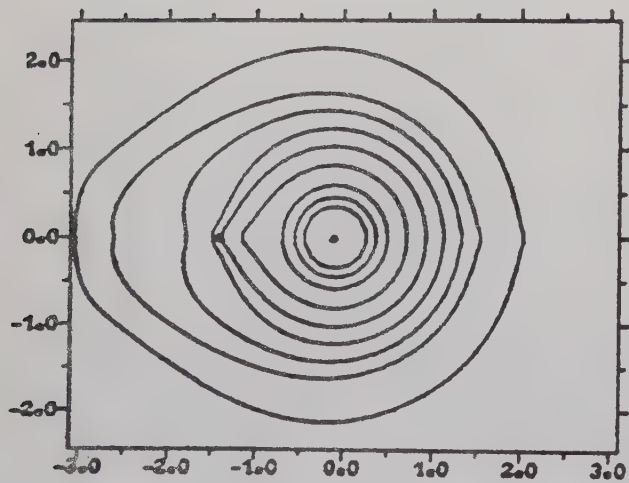
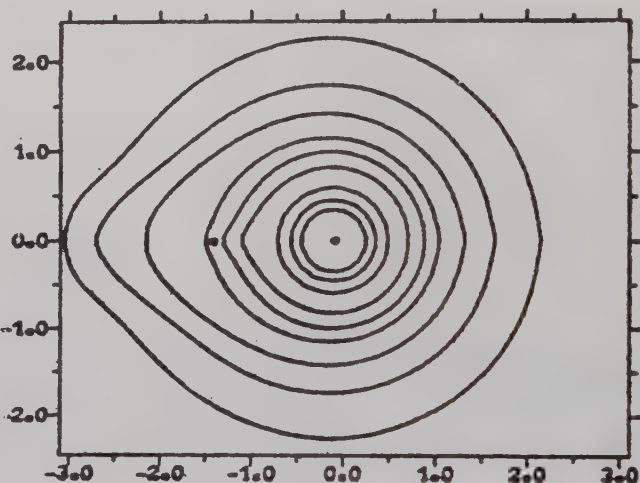
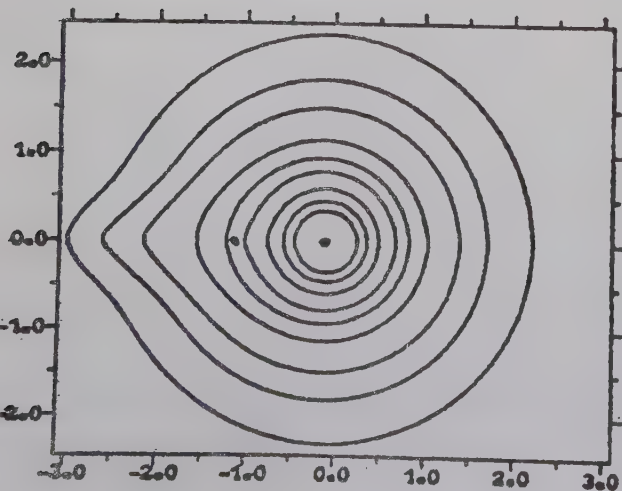
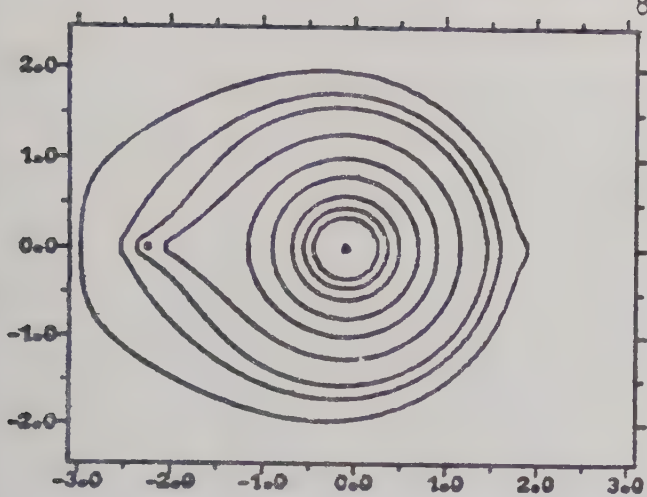
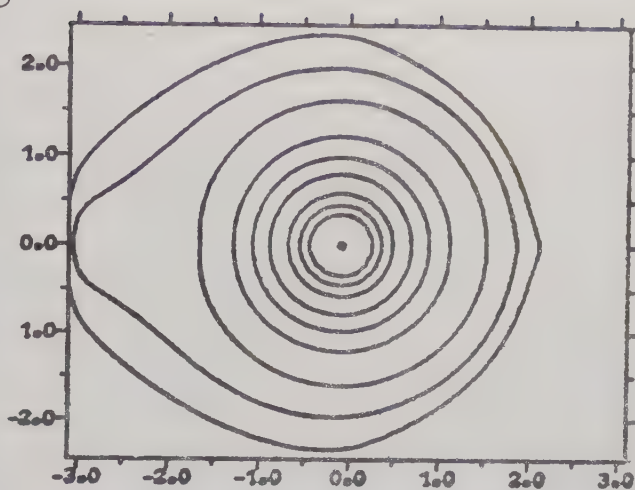
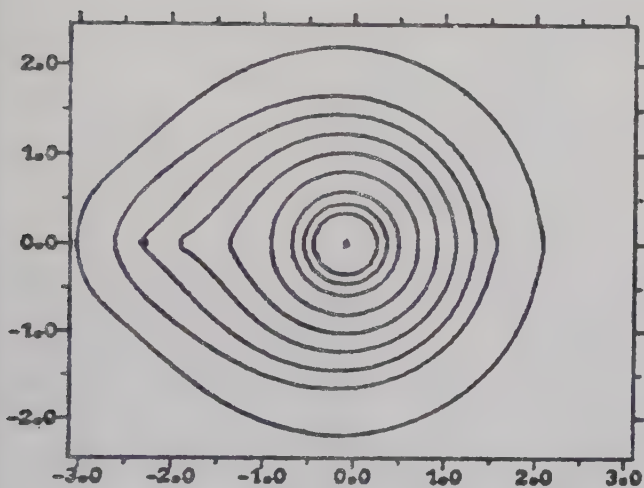
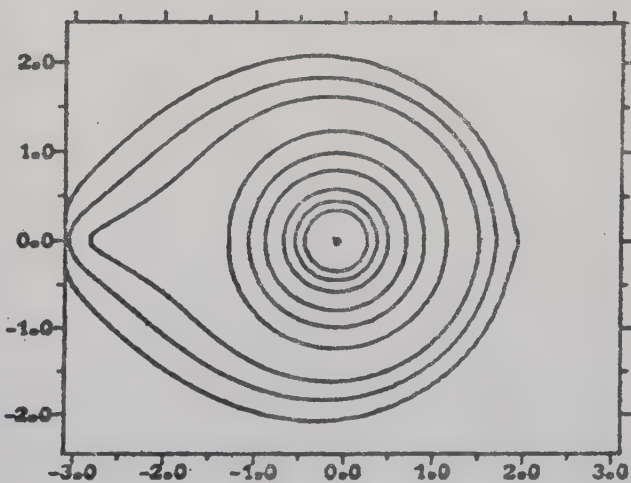
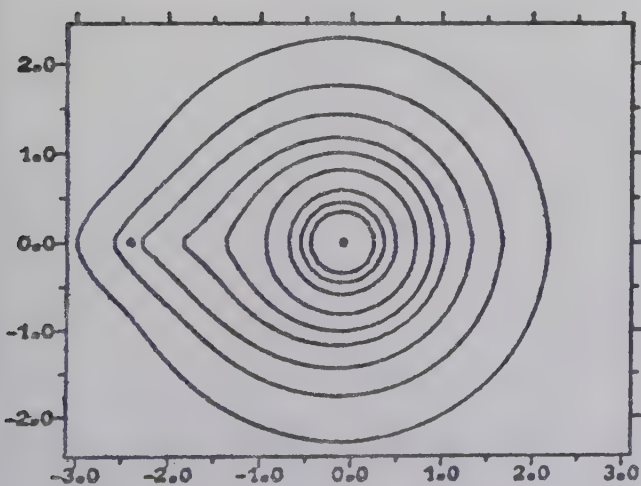
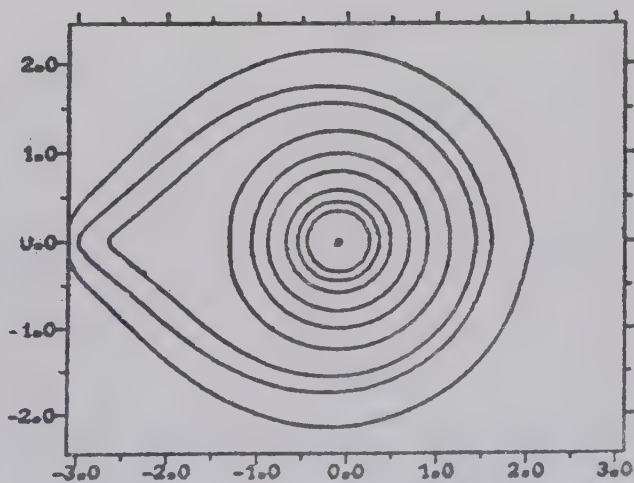
a) $R = 0.8$ $E = 61$ keVb) $R = 1.4$ $E = 122$ keVc) $R = 1.4$ $E = 244$ keVd) $R = 1.4$ $E = 488$ keVe) $R = 1.1$
 $E = 976$ keV

Abb. 4.5 p-Ar zentral

a) $R = 2.4$ $E = 244$ keVd) $R = 4.8$ $E = 244$ keVb) $R = 2.3$ $E = 488$ keVe) $R = 4.5$ $E = 488$ keVc) $R = 2.4$ $E = 976$ keVf) $R = 4.8$ $E = 976$ keV

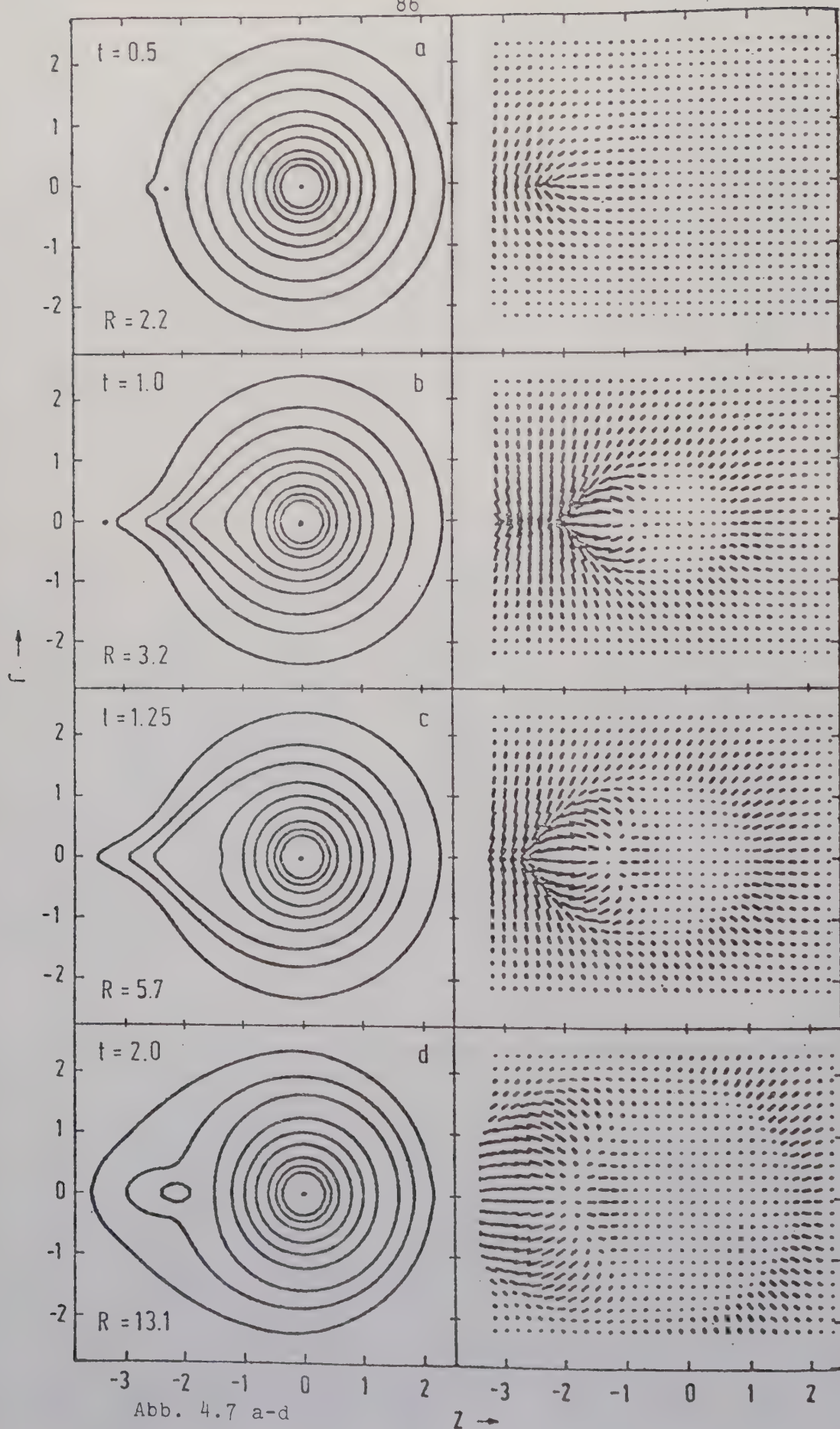


Abb. 4.7 a-d

 $z \rightarrow$

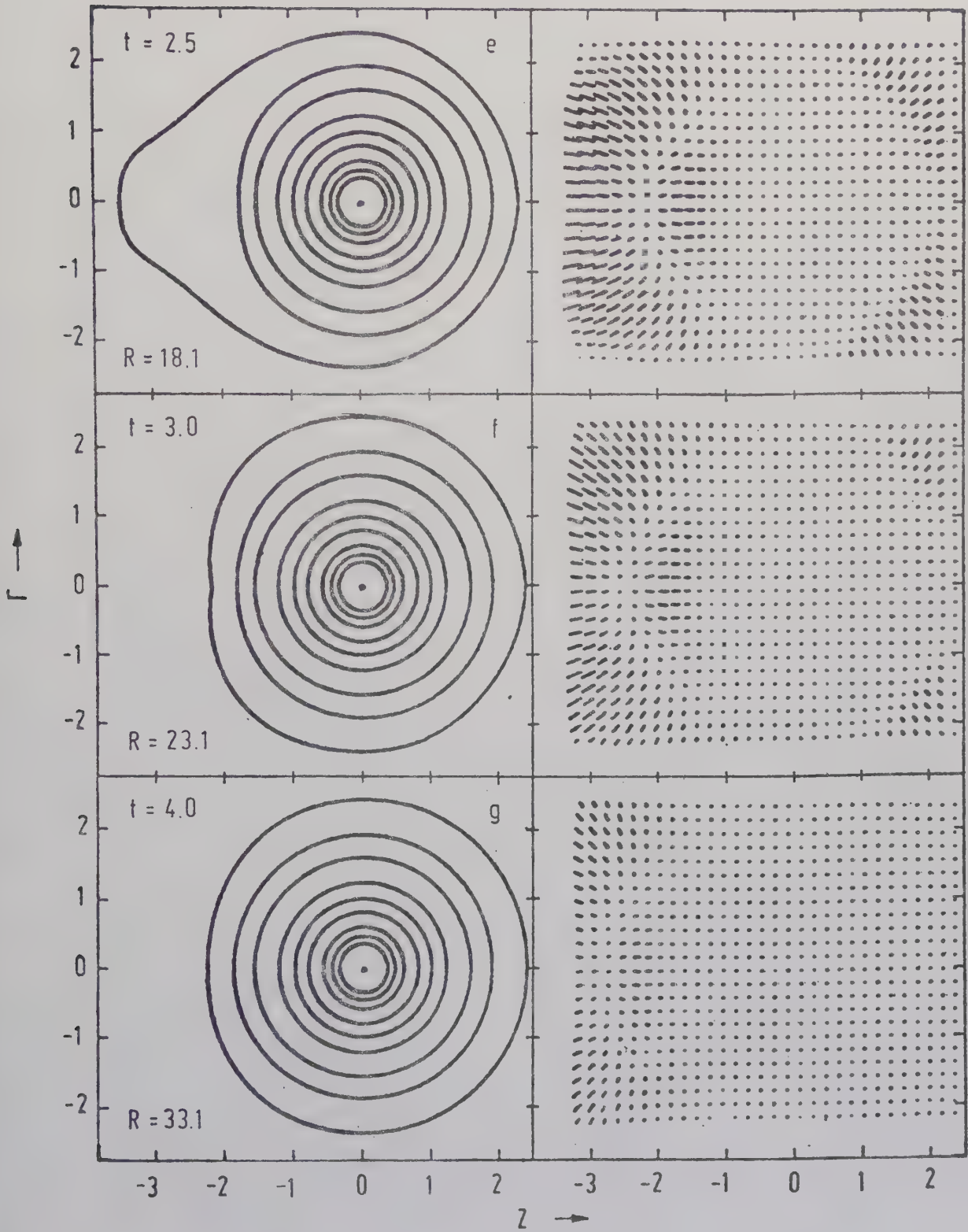


Abb. 4.7 e-g p-Ar dezentral $b = 1$, $v=10$

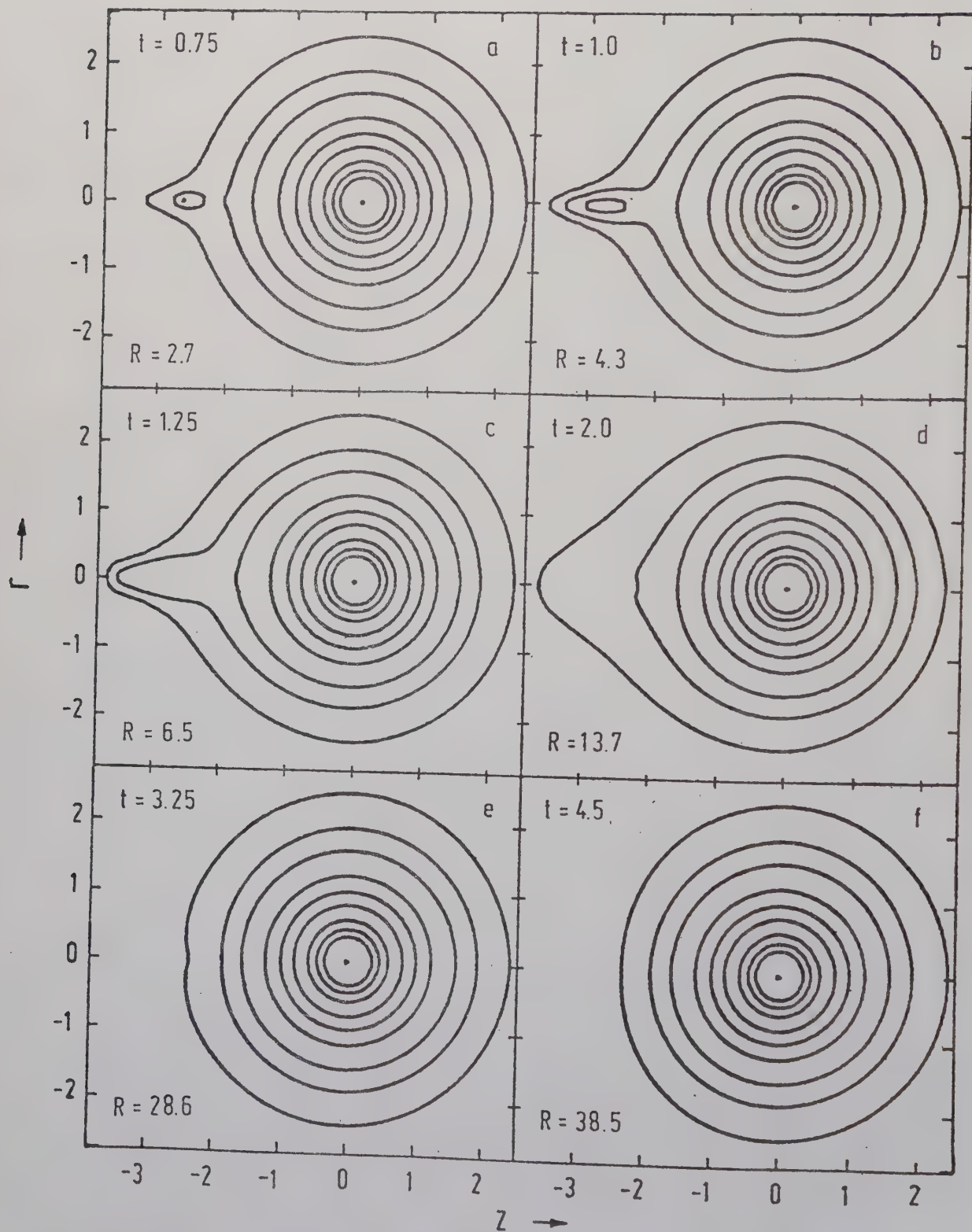
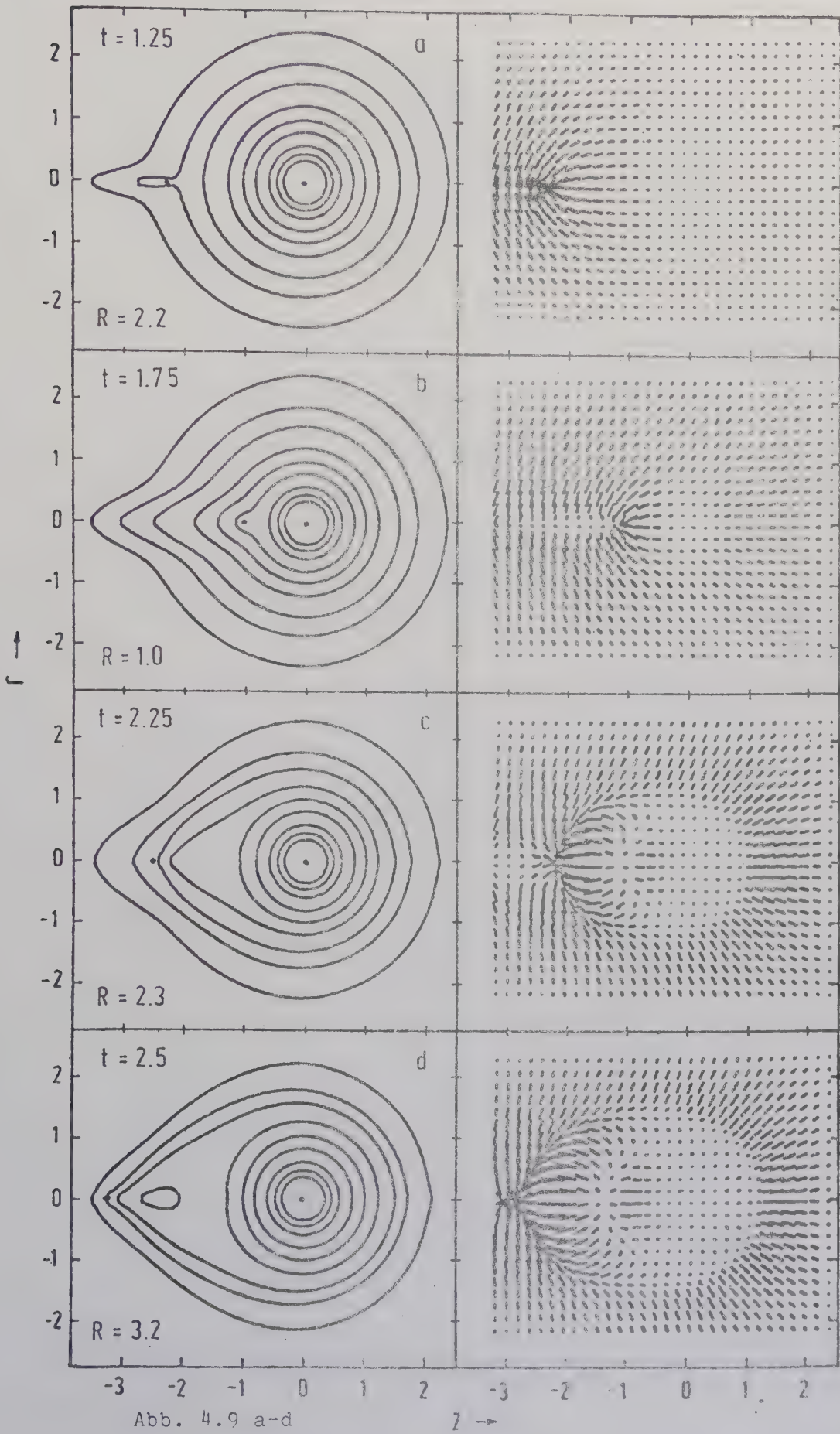
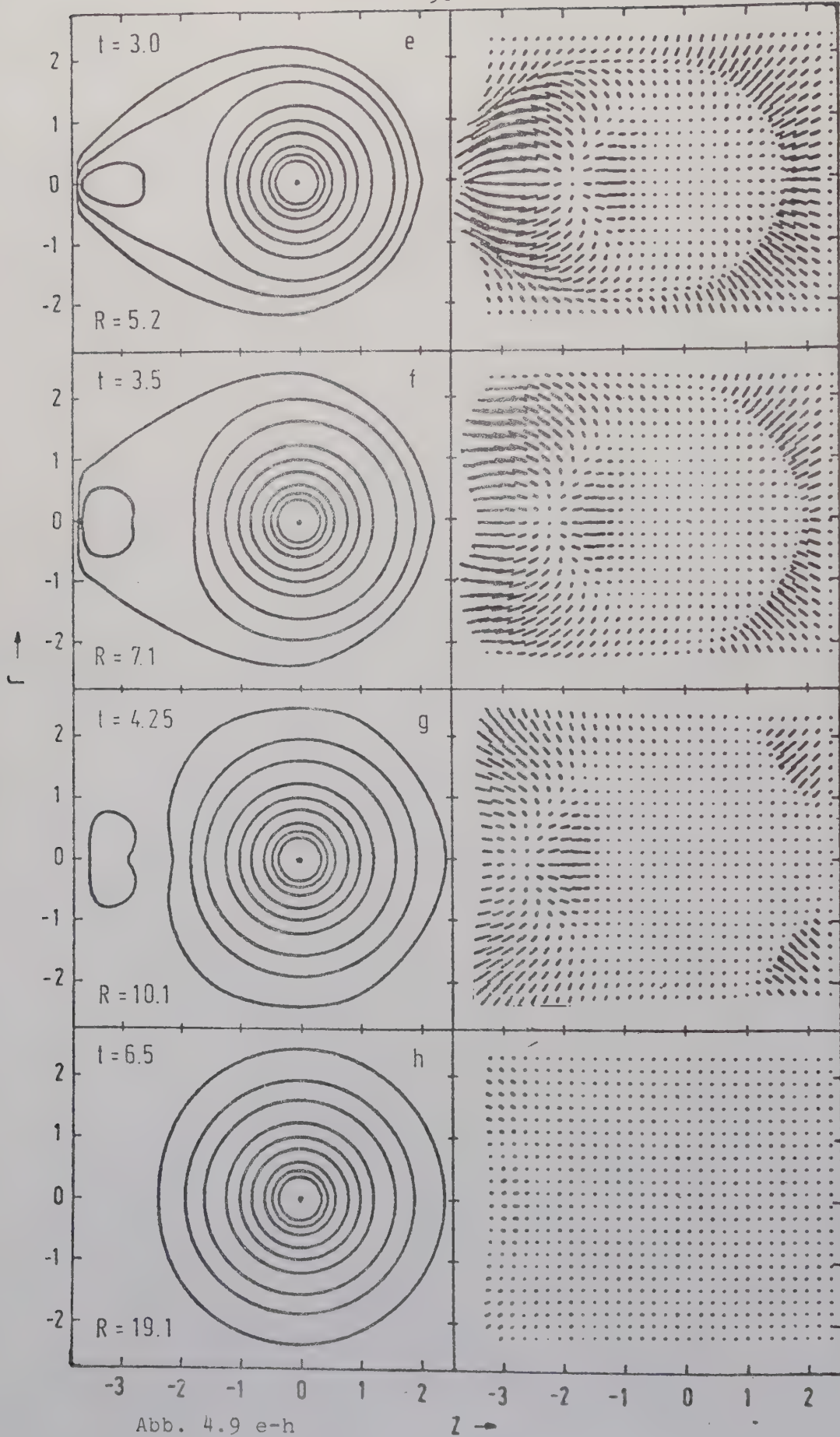
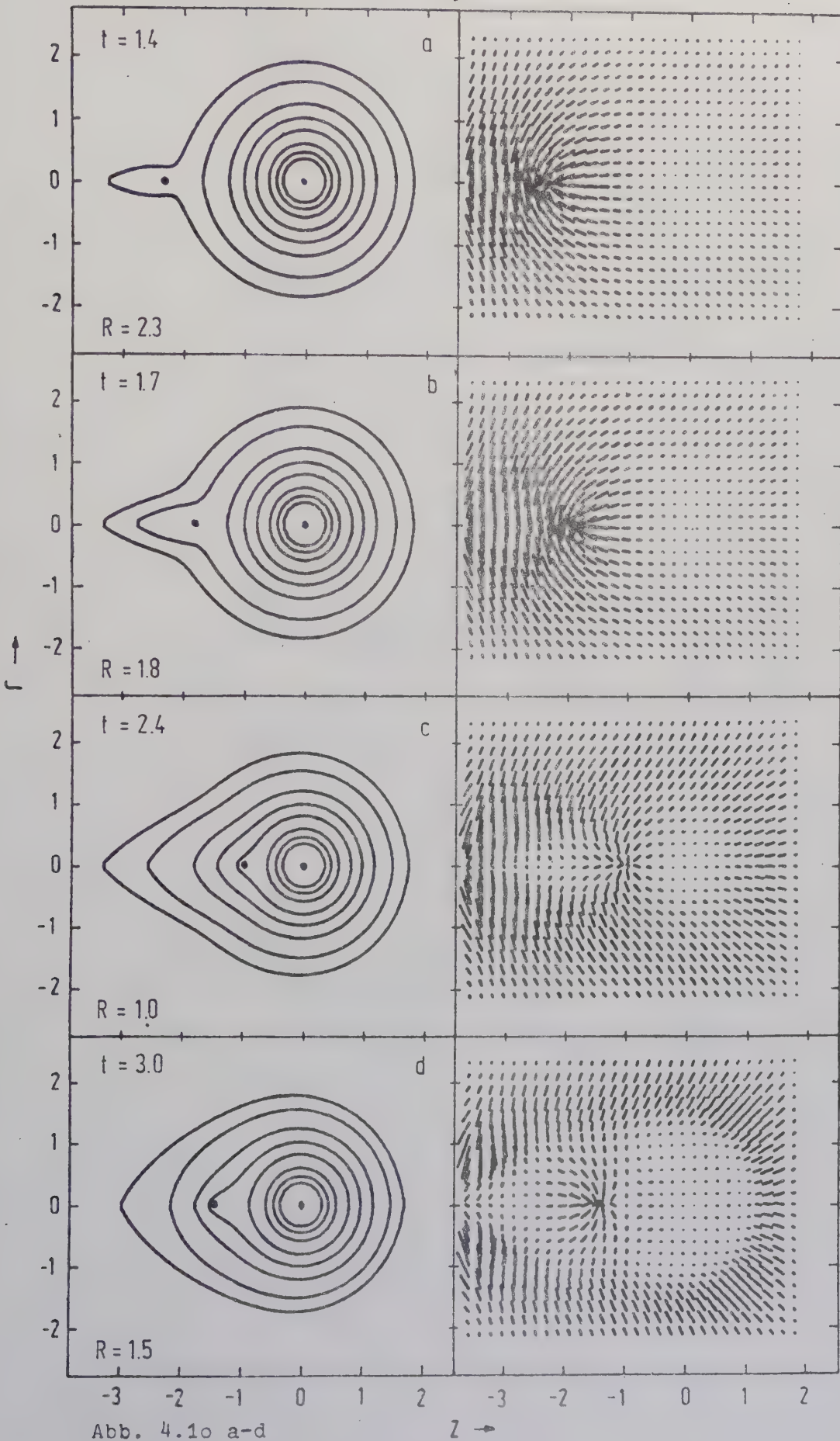
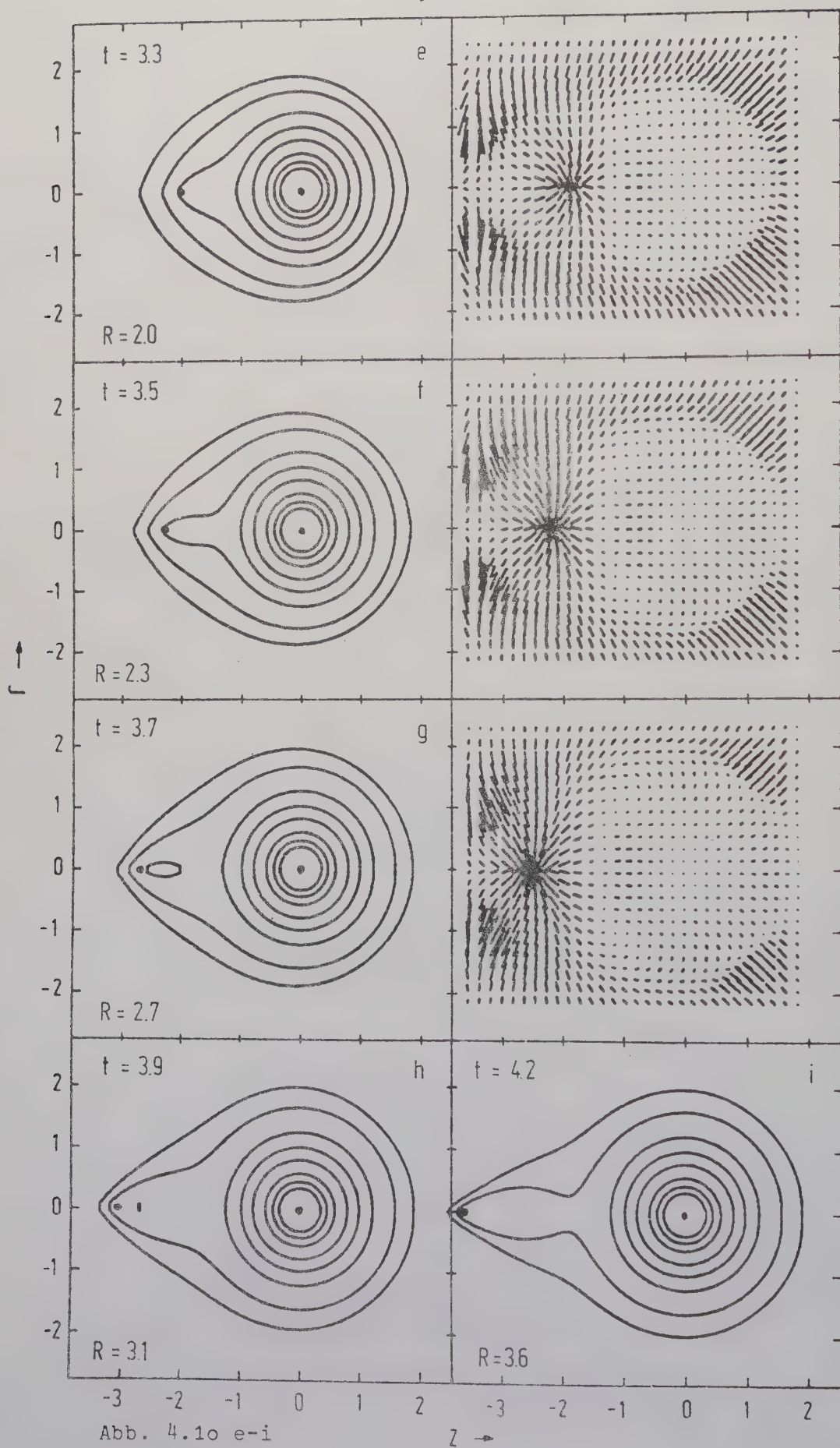


Abb. 4.8 a-f p-Ar dezentral $b = 2.5$, $v = 10$.









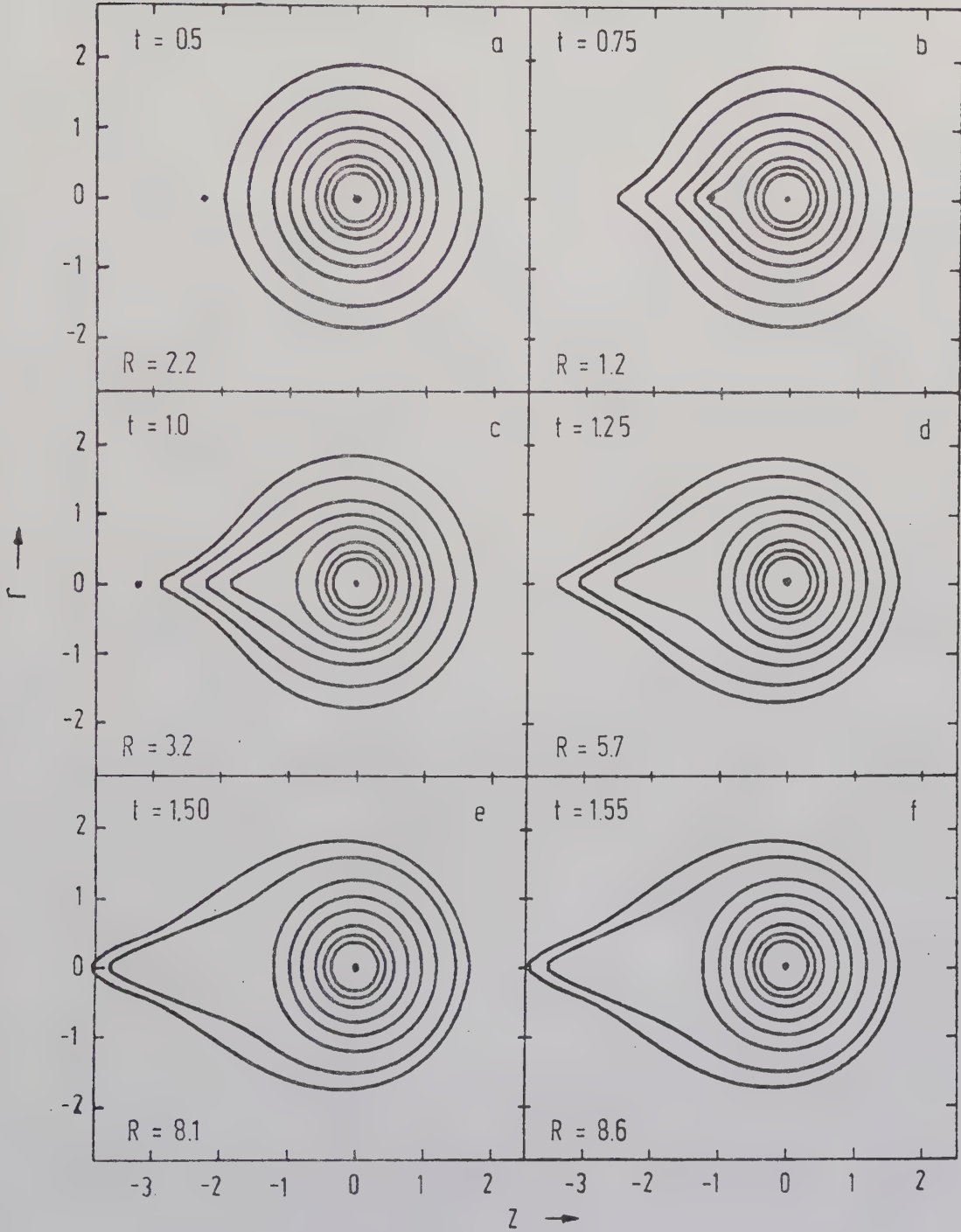


Abb. 4.11 a-f He^{++} -Ar dezentral $b = 1$ a.u., $E = 10$ MeV.

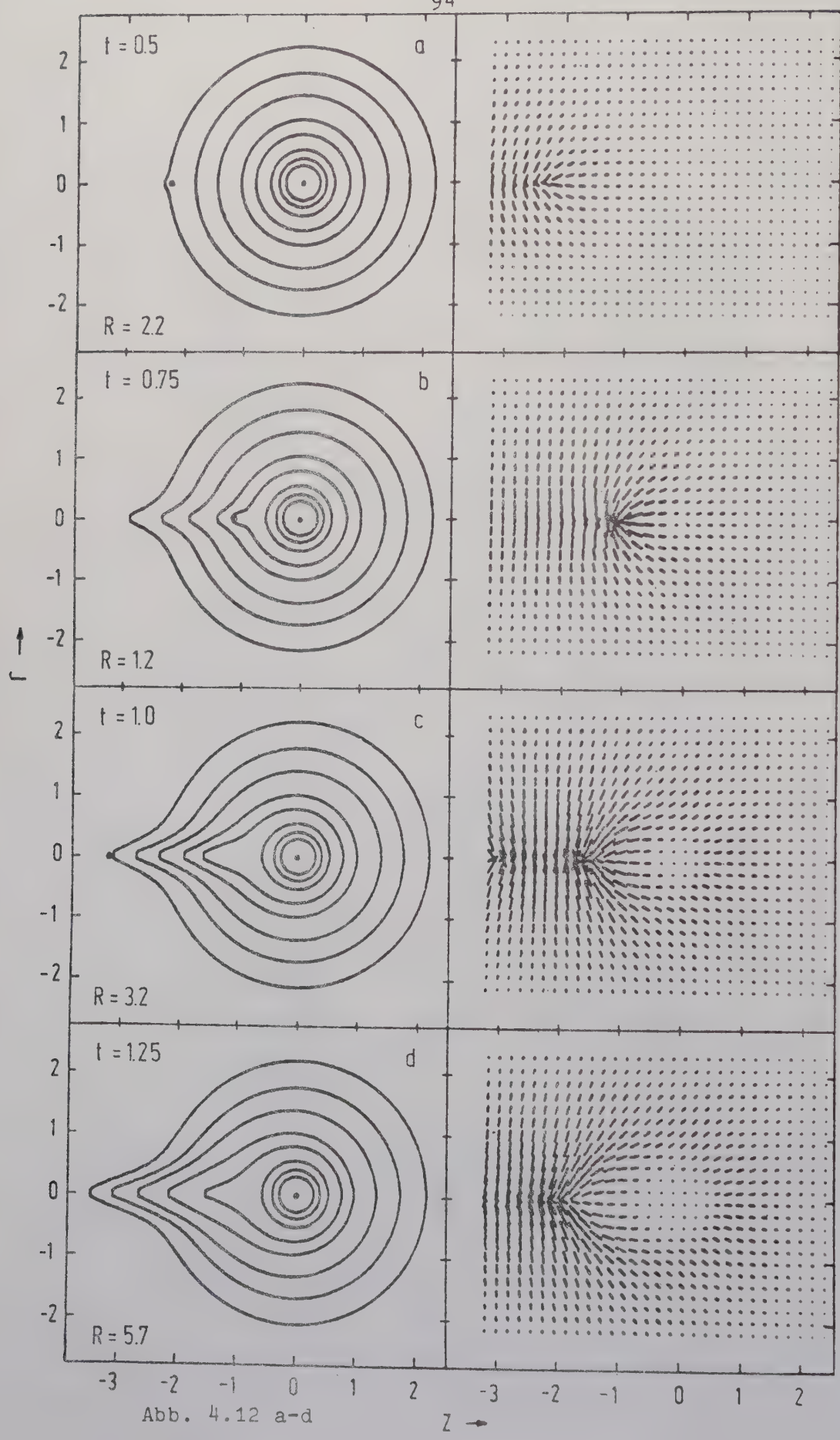


Abb. 4.12 a-d

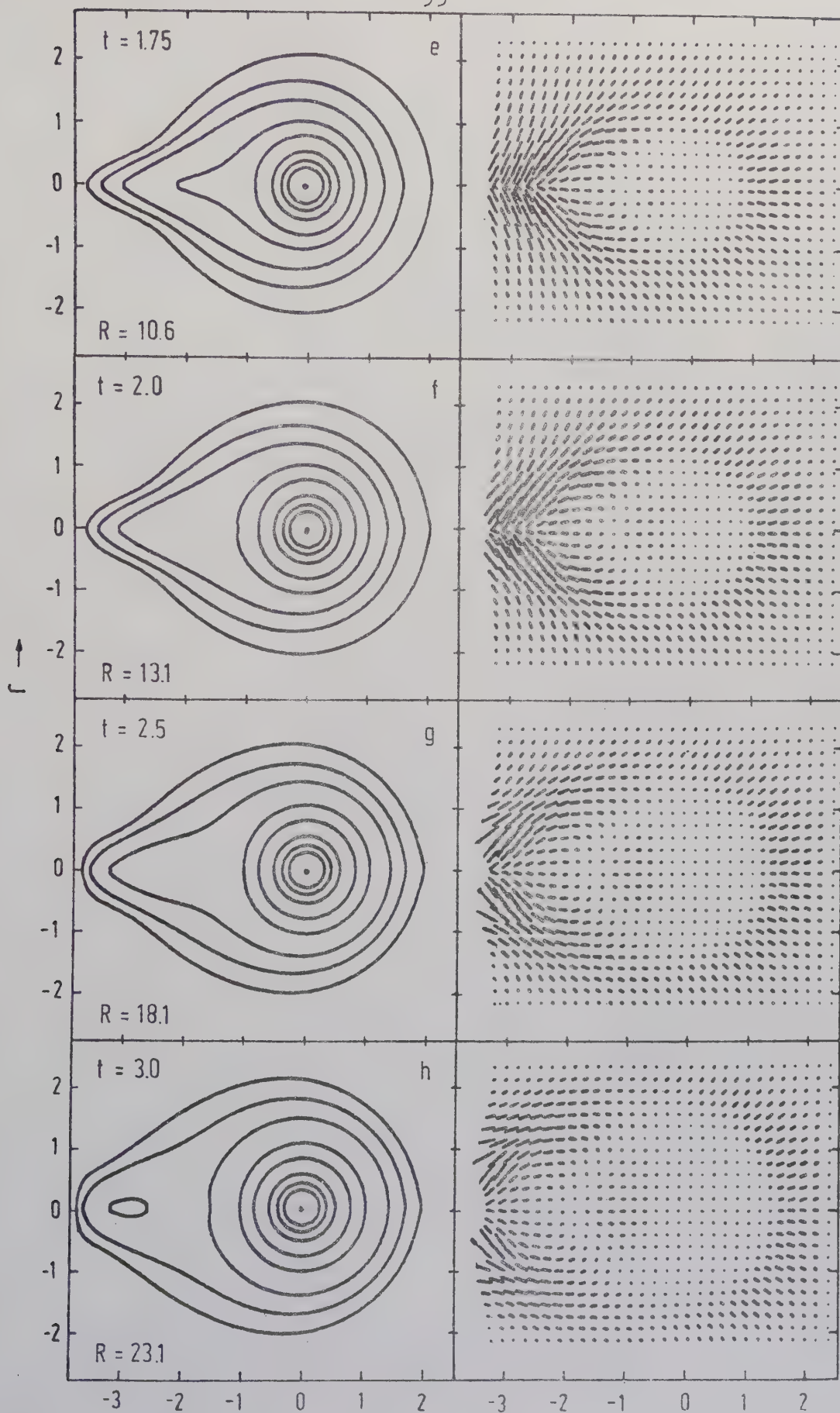


Abb. 4.12 e-h

 $Z \rightarrow$

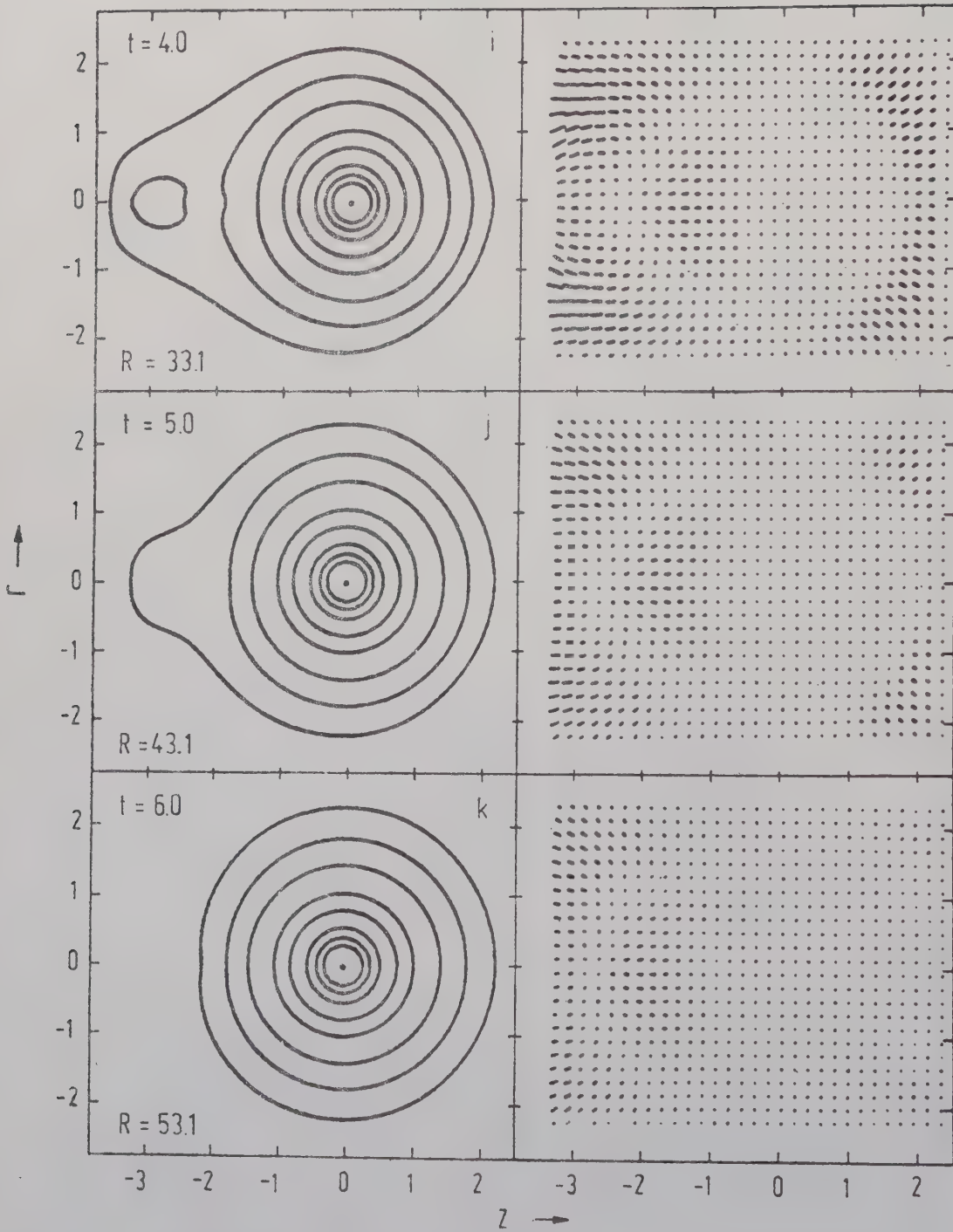


Abb. 4.12 i-k p-He dezentral $b = 1$ a.u., $E_p = 2.5$ MeV.

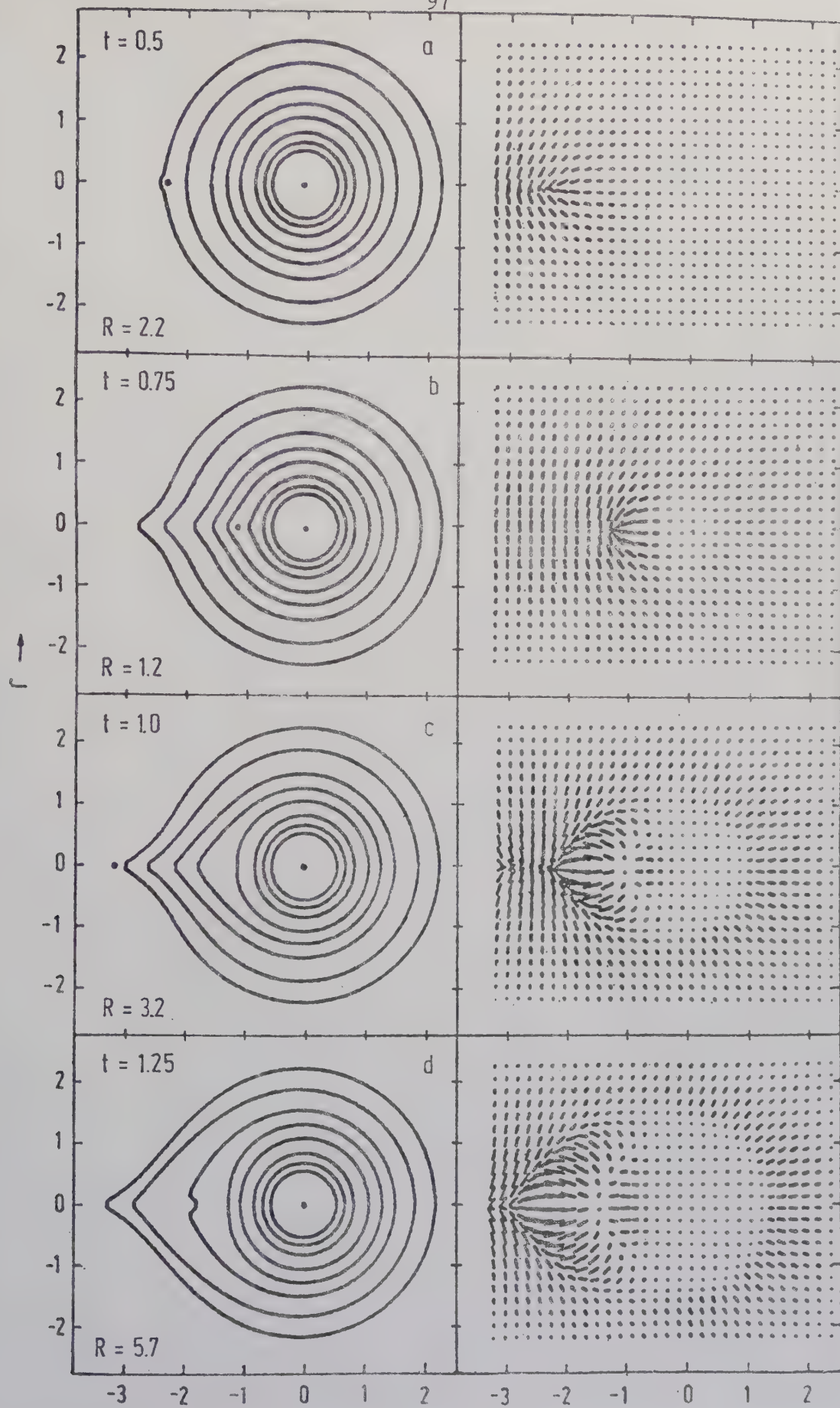
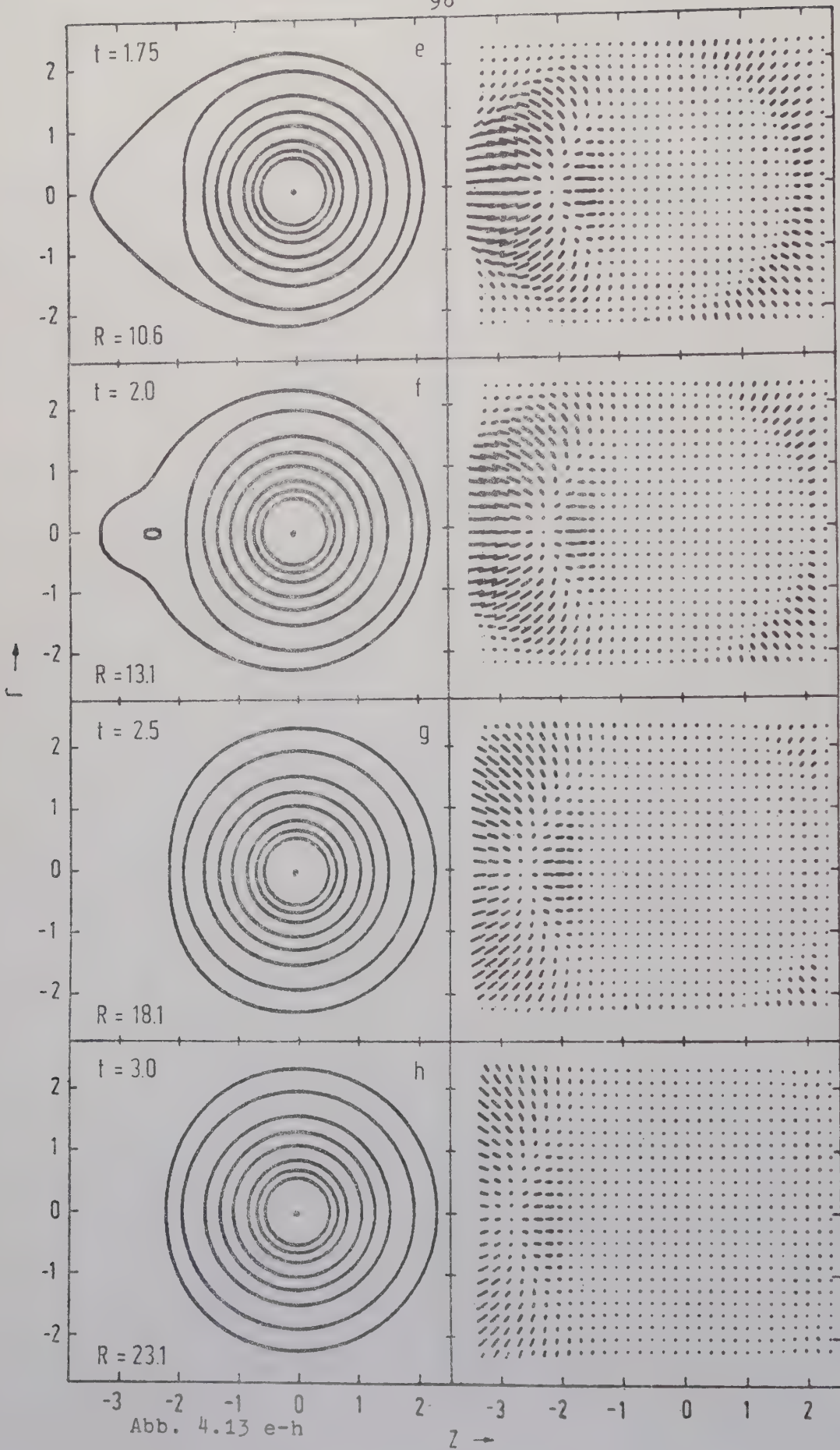
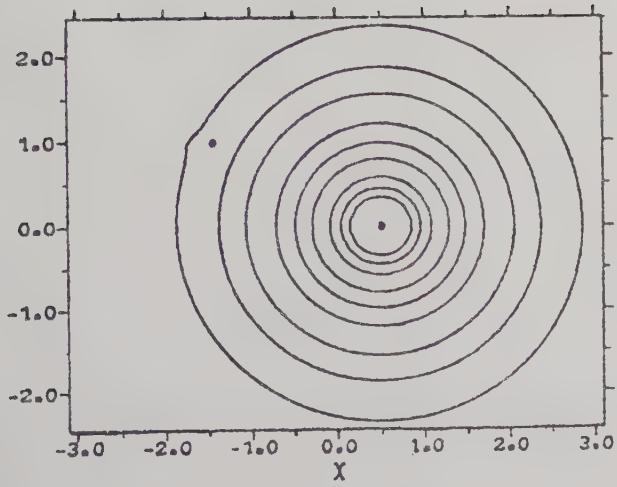
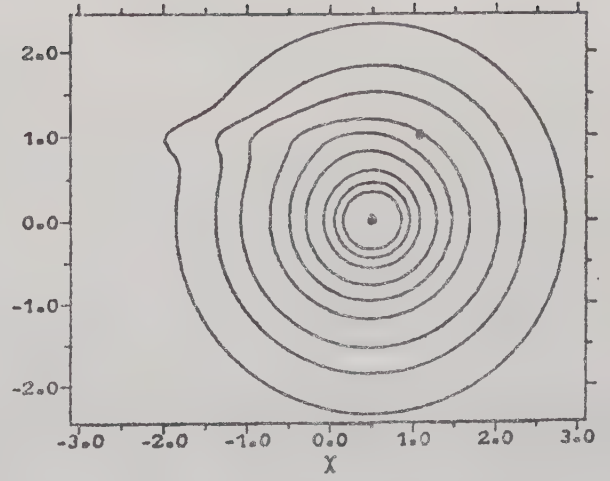
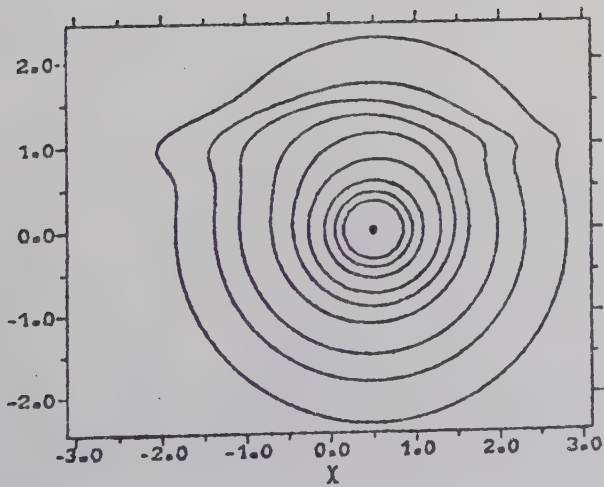
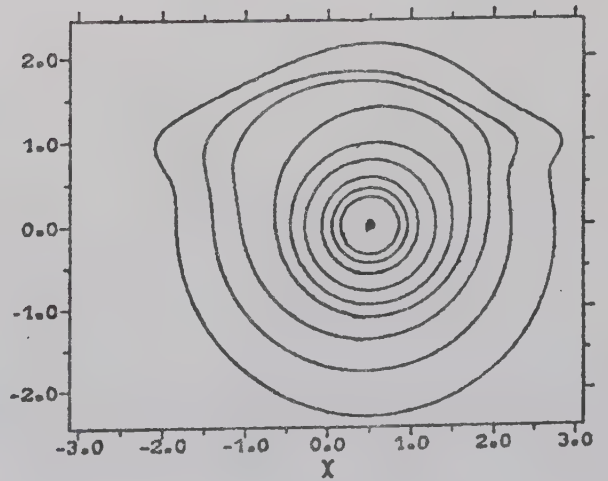
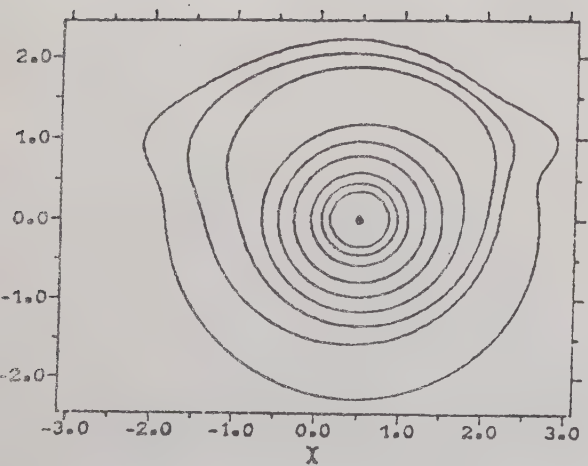
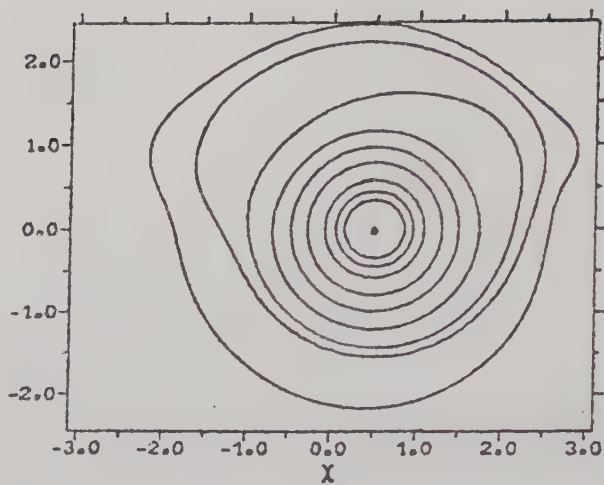
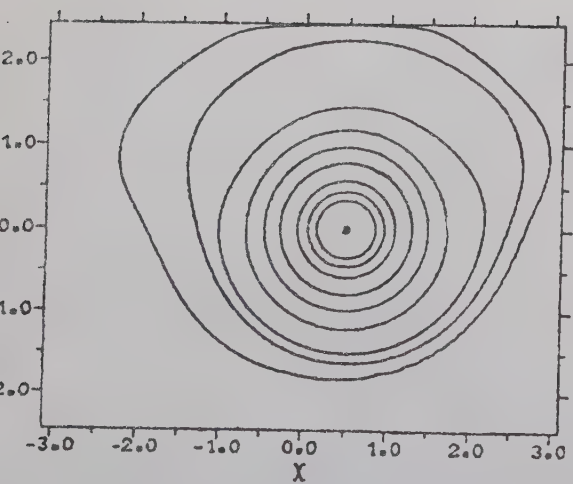
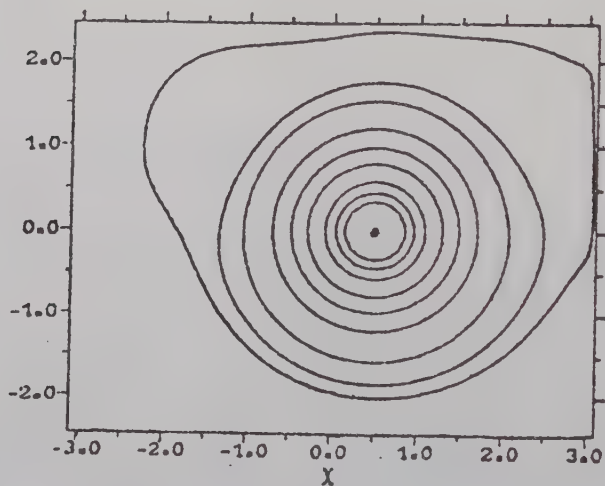


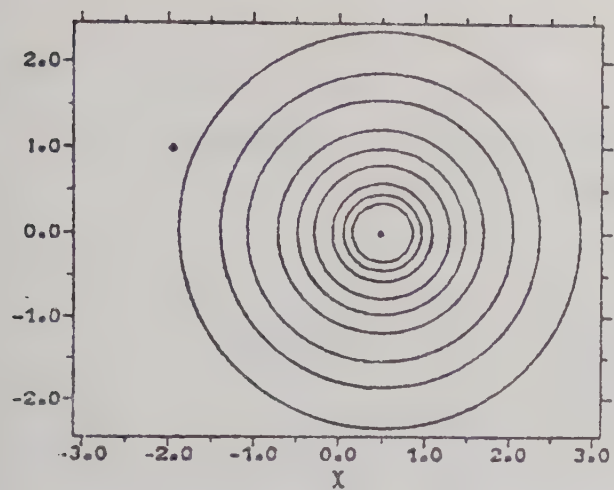
Abb. 4.13 a-d

z →

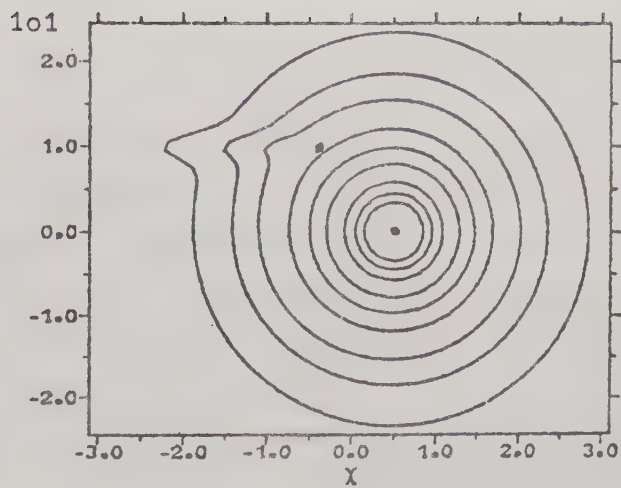


a) $t = 0.5$ $R = 2.17$ b) $t = 0.75$ $R = 1.15$ c) $t = 1.0$ $R = 3.23$ d) $t = 1.25$ $R = 5.66$ Abb. 4.14 a-d p - Ar dezentral $b = 1$ a.u., $E_p = 2.5$ MeV.

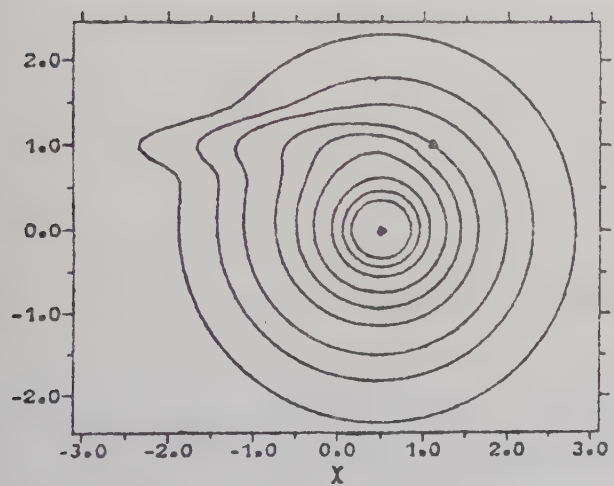
e) $t = 1.5$ $R = 8.13$ f) $t = 1.75$ $R = 10.6$ g) $t = 2.0$ $R = 13.1$ h) $t = 2.75$ $R = 20.6$ Abb. 4.14 e-h p - Ar dezentral $b = 1$ a.u., $E_p = 2.5$ MeV.



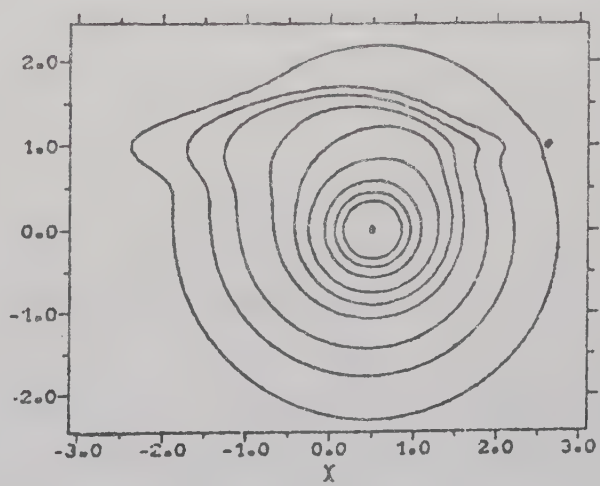
a) $t = 0.75$ $R = 2.63$



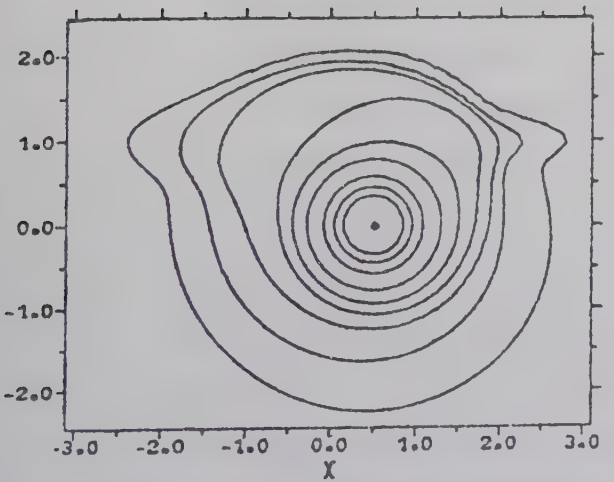
b) $t = 1.0$ $R = 1.36$



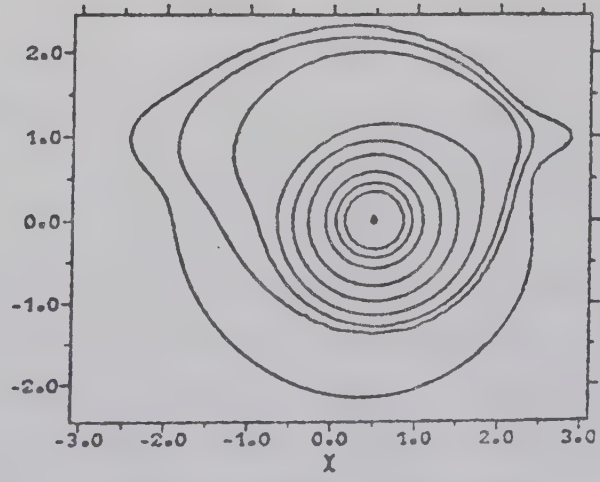
c) $t = 1.25$ $R = 1.15$



d) $t = 1.50$ $R = 2.30$



e) $t = 1.75$ $R = 3.71$



f) $t = 2.0$ $R = 5.17$

Abb. 4.15 a-f p - Ar dezentral $b = 1$ a.u., $E_p = 900$ keV.

V. Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurde der Versuch unternommen, das zeitabhängige Vielelektronenproblem in atomaren Stößen zu behandeln. Dazu wurde das Problem der Lösung der zeitabhängigen Vielteilchen-SGL auf zwei überschaubare Teilschritte zurückgeführt. Die Arbeit befaßt sich ausschließlich mit dem kollektiven Vielteilchenaspekt des Problems, der durch die zeitabhängige Thomas-Fermi (TDTF)-Theorie wiedergegeben wird.

Zunächst wird eine Fundierung dieses Modells durch Herleitung aus der TDHF-Theorie gegeben. Es folgt dann eine Erweiterung der auf die Situation von Störungen eines Atoms durch Projektile bzw. Felder beschränkten Gleichungen auf die komplexere Situation der Atom-Atom-Streuung.

Im praktischen Teil der Arbeit werden die TDTF-Gleichungen von F.Bloch für Proton-Atom-Stöße gelöst. Während dies im Fall von zentralen Stößen bis auf numerische Fehler exakt möglich ist, mußte für die dezentralen Stöße eine Reduktion des Problems von drei auf zwei Raumdimensionen vorgenommen werden. Dies erfolgte auf zwei verschiedene Weisen: zum einen wurde die Zylindersymmetrie der Dichten um die internukleare Achse angenommen, zum anderen wurden zweidimensionale Rechnungen in der Streuebene ausgeführt.

Die in Form von Dichtekonturen und Geschwindigkeitsfeldern dargestellten Ergebnisse weisen eine starke Abhängigkeit von der Stoßenergie und auch vom Streuparameter auf. Dies ist anschaulich zwar völlig verständlich, wird aber von keinem der in der Atomphysik bislang üblichen Einteilchenmodelle wiedergegeben. Eines der wesentlichen Ziele der Arbeit, nämlich zu zeigen, daß interatomare Streupotentiale wesentlich von der Stoßenergie, dem Streuparameter und von der Zeit und nicht nur vom internuklearen Abstand abhängen, ist damit gezeigt.

Trotzdem mußte noch eine ganze Reihe von Fragen offenbleiben. Der nächste Schritt, der im Anschluß an diese Arbeit auszuführen wäre, ist die Lösung der zeitabhängigen Schrödingergleichung mit einem aus der hier berechneten

TDTF-Dichte konstruierten effektiven Einteilchenpotential. Dies kann entweder in einer Zweizentren-Basis^{33,52}, oder durch numerische Lösung im Ortsraum⁵¹ in Analogie zum Proton-Wasserstoff-Streuproblem ausgeführt werden. Erst durch diesen zweiten Schritt des vorgeschlagenen Schemas zur Lösung der zeitabhängigen Vielelektronen-SGL wird ein Vergleich mit dem Experiment und somit ein endgültiger Test der TDTF-Theorie möglich.

Ein etwas grober, aber dafür direkter Vergleich mit dem Experiment ist in ähnlicher Weise denkbar, wie er für das p-H-Streuproblem von V.Maruhn-Rezwani et al.⁵¹ durchgeführt wurde. Es ist bei Verwendung eines größeren Raumgitters möglich, die vom Proton eingefangene Elektronendichte aufzuintegrieren und mit gemessenen Einfang-Wirkungsquerschnitten⁵³⁻⁵⁵ zu vergleichen. Von besonderem Interesse ist hier die Frage, ob die TDTF-Theorie in der Lage ist, die resonante Struktur der Einfang-Wahrscheinlichkeit bei festem Streuwinkel und Variation der Stoßenergie wiederzugeben.

In ähnlicher Weise läßt sich noch untersuchen, ob das TDTF-Modell in der Lage ist, die Ionisation, die während eines Stoßes auftritt, richtig zu beschreiben. Dazu kann der Dichtefluß durch den Gitterrand integriert und mit totalen Ionisationsquerschnitten^{47,48} verglichen werden.

Auch eine andere Erweiterung der hier durchgeführten Rechnungen ist wesentlich. Der Fall von Ion (Atom)-Atom-Stößen tritt in der Anwendung häufiger auf, als nur die Streuung von nackten Kernen. Deshalb sollte die numerische Lösung der in Abschnitt II.4 für diese Situation formulierten TDTF-Gleichungen (2.61) in Angriff genommen werden. Der Einschluß der dritten Raumdimension bei der Lösung der TDTF-Gleichungen wird auch für die Streuung von neutralen Atomen wesentliche Unterschiede zu den verwendeten Einteilchenbildern bringen. Die Auswirkungen der Rotationskopplung auf das Vielteilchenproblem, die im üblichen Einteilchenbild überhaupt nicht beschrieben werden können, dürften aufgrund der Symmetrieänderung der effektiven Potentiale manche Übergangswahrscheinlichkeiten beeinflussen.

Die Lösung der erweiterten TDTF-Gleichungen stellt ebenfalls eine interessante Aufgabe dar, um zu überprüfen, ob die Gradiententerme den zeitlichen Verlauf der Dichten nicht wesentlich ändern. Auch die Berücksichtigung von Korrelationseffekten ist im TDTF-Modell möglich und wurde für das Problem der Photoabsorption bereits angewandt^{56,57}.

Eine weitere mögliche Anwendung der Lösungen der TDTF-Gleichungen wurde in Abschnitt II.4 skizziert. Einer der Gründe für den Erfolg des quasimolekularen Einteilchenbildes war die anschauliche Interpretation, die den im Korrelationsdiagramm zusammengefaßten Orbitalenergien zugeordnet werden konnte. Dieses adiabatische Bild bricht für schnelle Stöße zusammen, da beliebige Kopplungen zwischen den Niveaus möglich werden. Dementsprechend gibt es eine solche Vorstellung in der exakten zeitabhängigen SGL bzw. in der TDHF-Theorie und somit auch in dem vorgeschlagenen Lösungsschema nicht.

Dennoch ist es sinnvoll, auch im zeitabhängigen Vielteilchenproblem nach einem adiabatischen Grenzfall zu suchen, in dem die Betrachtungsweise der quasimolekularen Orbitale angenommen werden kann. Dies ist im Rahmen der flüssigkeitsdynamischen Formulierung der TDHF-Gleichungen auch gelungen, doch sind die Gleichungen (2.24/2.25) nur äußerst schwer zu lösen. Die TDTF-Theorie bietet hier einen ähnlichen Ausweg an, wie er zur Überwindung der numerischen Probleme der TDHF-Gleichungen selbst vorgeschlagen wurde. Das berechnete TDTF-Geschwindigkeitspotential kann nämlich benutzt werden, um entweder das constrained HF-Problem selbst (2.25), oder aber ein entsprechendes effektives Einteilchenproblem¹⁸⁻²⁰ (2.69) zu behandeln. Auf diese Weise ist die Möglichkeit gegeben, ein Korrelationsdiagramm zu berechnen, das die kollektiven zeitabhängigen Vielteilcheneffekte berücksichtigt und für niederenergetische Stöße dennoch die übliche Anschauung enthält.

VI. Literaturverzeichnis

- 1) F. Villars in Fundamentals in Nuclear Theory, Wien 1967
- 2) P. Ring, P. Schuck The Nuclear Many Body Problem,
New York 1980
- 3) E.K.U. Groß, M. Horbatsch, R.M. Dreizler Z.f.Phys.
A 285, 353 (1978)
- 4) J.B. Delos, W.R. Thorson, S.K. Knudson Phys. Rev. A 6,
709 (1972)
- 5) J.S. Briggs Rep.Prog.Phys. 39, 217 (1976)
- 6) P.A.M. Dirac Proc.Camb.Phil.Soc. 26, 376 (1930)
- 7) N.F. Mott, H.S.W. Massey The Theory of Atomic Collisions
Oxford 1971
- 8) D.R. Bates Atomic and Molecular Processes, New York 1962
- 9) B.H. Bransden Atomic Collision Theory, New York 1970
- 10) P. Gombás, T. Szondy Simplified SCF for All Atoms,
London 1970
- 11) E. Clementi, C. Roetti Atomic Data a.Nuclear Data Tab.
14, 177 (1974)
- 12) M. Barat, W. Lichten Phys.Rev. A 6, 211 (1972)
- 13) J.P. Gauyacq J.Phys. B L217 (1978)
- 14) C.L. Cocke Phys.Rev. A 20, 749 (1979)
- 15) H. Flocard, S.E. Koonin, M.S. Weiss Phys.Rev. C 17,
1682 (1978)
- 16) R.Y. Cusson, J.A. Maruhn, H.W. Meldner Phys Rev. C 18,
2589 (1978)
- 17) The Time Dependent Hartree Fock Method, Orsay-Saclay 1979
- 18) A. Toepfer Doktorarbeit, Frankfurt 1980
- 19) A. Toepfer, E.K.U. Groß, R.M. Dreizler Phys.Rev. A 20,
1808, (1979)

- 20) A. Toepfer, E.K.U. Groß, R.M. Dreizler Z.f.Phys. A 298,
167 (1980)
- 21) H.A. Bethe, E.E. Salpeter Quantum Mechanics of One- and
Two-Electron Atoms, Berlin 1957
- 22) F. Bloch Z.f.Phys. 81, 363 (1933)
- 23) H. Jensen Z.f.Phys. 106, 620 (1937)
- 24) E. Madelung Z.f.Phys. 40, 322 (1926)
- 25) M. Baranger, M. Vénéroni Ann.Phys. 114, 123 (1978)
- 26) M.J. Giannoni, D. Vautherin, M. Vénéroni, D.M. Brink
Phys.Lett. B 63, 8 (1976)
- 27) E.K.U. Groß Doktorarbeit, Frankfurt 1980
- 28) E.K.U. Groß, R.M. Dreizler Phys.Rev. A 20, 1798 (1979)
- 29) W. Stich Diplomarbeit, Frankfurt 1980
- 30) H.R. Lewis, W.B. Riesenfeld J.Math.Phys. 10, 1458 (1969)
- 31) G. Eckart, G. Holzwarth Z.f.Phys. A 281, 385 (1977)
- 32) P. Gombás Die statistische Theorie des Atoms und ihre
Anwendungen, Wien 1949
- 33) H.J. Lüdde, M. Horbatsch, E.K.U. Groß, R.M. Dreizler
Proc. XVII Int. Winter Meet. on Nucl.Phys. Bormio,
Mailand 1979, pp. 120-36
- 34) G. Holzwarth Phys. Lett. B 66, 29 (1977)
- 35) P. Bonche, S. Koonin, J.W. Negele Phys.Rev. C 13,
1226 (1976)
- 36) J.A. Ball, J.A. Wheeler, E.L. Fireman Rev.Mod.Phys. 45,
333 (1973)
- 37) P. Malzacher Diplomarbeit, Frankfurt 1981
- 38) R. Latter Phys. Rev. 99, 510 (1955)
- 39) A.K. Kerman, S.E. Koonin Ann.Phys. 100, 332 (1976)
- 40) C.Y. Wong, J.A. Maruhn, T.A. Welton Nucl. Phys. A 253, 469
(1975)

- 41) W.F. Ames Numerical Methods for Partial Differential Equations, 2nd ed., New York 1977
- 42) Fluid Dynamics, Los Alamos Scientific Laboratory,
LA-4700, 1971
- 43) A.R. Gourlay Proc.Roy.Soc. A 323, 219 (1971)
- 44) H. Schwarz, H. Rutishauser, E. Stiefel Matrizen-Numerik,
Stuttgart 1968
- 45) B.L. Buzbee, G.H. Golub, C.W. Nielson SIAM J.Num.Anal.
7, 627 (1970)
- 46) J.K. Reid SIAM J.Num.Anal. 9, 325 (1972)
- 47) L.I. Pivovar, Yu.Z. Levchenko Sov.Phys.JETP 25,27 (1967)
- 48) L.H. Toburen, W.E. Wilson Phys.Rev. A 19, 2214 (1979)
- 49) F. Stummel, K. Hainer Praktische Mathematik, Stuttgart
1971
- 50) P.D. Lax Communs.pure appl Math 7, 159 (1954)
- 51) V. Maruhn-Rezwani, N. Grün, W. Scheid Phys.Rev.Lett.
43, 512 (1979)
- 52) H.J. Lüdde, R.M. Dreizler erscheint in J.Phys.B (1981)
- 53) F.P. Ziemba, G.J. Lockwood, G.H. Morgan, E. Everhart
Phys.Rev. 118, 1552 (1960)
- 54) D.H. Crandall, D.H. Jaecks Phys.Rev. A 4, 2271 (1971)
- 55) R.H. Mc Knight, D.H. Jaecks Phys.Rev. A 4, 2281 (1971)
- 56) S. Lundqvist Int.J.of Quant.Chem. Symp.9, 23 (1975)
- 57) S. Lundqvist, G. Mukhopadhyay Physica Scripta 21,
503 (1980)
- 58) R. Shakeshaft Phys. Rev. A 18, 1930 (1978)
- 59) T.H. Miller, B. Bederson Adv.At.Mol.Phys. 13, 1 (1977)
- 60) G.K. Batchelor Fluid Dynamics, Cambridge 1967

An dieser Stelle möchte ich mich bei Herrn Prof.Dr. Reiner Dreizler, der diese Arbeit angeregt hat, für die Betreuung und hilfreiche Unterstützung sehr herzlich bedanken.

Mein besonderer Dank gilt Dr. Eberhard Groß, der mir in zahllosen Gesprächen zu jeder Zeit zur Hilfe stand. Viele der in dieser Arbeit geschilderten Ideen entstammen einer intensiven Zusammenarbeit. Auch Hans-Jürgen Lüdde danke ich für viele nützliche Diskussionen und Anregungen.

Der Studienstiftung des deutschen Volkes gilt mein Dank für die Finanzierung meines Promotionsstudiums, dem Rechenzentrum der Gesellschaft für Schwerionenforschung in Darmstadt für die Bereitstellung der ausgezeichneten Computer-Anlagen.

Herrn W. Brose danke ich für den Druck dieser Arbeit.

Lebenslauf

Geboren wurde ich am 3.3.1954 in Göttingen/Niedersachsen als Sohn von Dr.phil Olexa und Dr.phil Anna-Halja Horbatsch geb. Lutziak. Von 1960 bis 1964 besuchte ich die Diesterweg-Schule in Frankfurt am Main, von 1964 bis 1972 das altsprachliche Lessing-Gymnasium, an dem ich das Abitur ablegte. Im Oktober 1972 nahm ich an der J.W.Goethe-Universität in Frankfurt ein Studium in den Fächern Physik und Mathematik auf, das ich im Dezember 1976 mit der Diplom-Prüfung abschloß. Von April 1977 bis Juni 1978 wurde ich zum Grundwehrdienst bei der Bundeswehr einberufen, den ich größtenteils als Fachlehrer für Mathematik, Physik und Meßtechnik an der Technischen Schule der Luftwaffe 1 in Kaufbeuren ableistete. Anschließend kehrte ich zur Aufnahme des Promotionsstudiums an die J.W.Goethe-Universität nach Frankfurt zurück. Seit Oktober 1978 bin ich Stipendiat der Studienstiftung des deutschen Volkes.

Meine akademischen Lehrer waren die Professoren:

F.W. Bauer, R.M. Dreizler, Th.W. Elze, U. Gerhardt, W. Greiner, R.J. Jelitto, W. Kessel, J. Kummer, W. Martienssen, H. Miller, B. Müller, J. Rafelski, J. Weidmann.

